

„Die Bestimmung der thermischen Ausdehnung
von Helium II in beschränkten Geometrien“

Mainz 1979

Gerd Wupperfeld



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552619_0074

"DIE BESTIMMUNG DER THERMISCHEN AUSDEHNUNG
VON HELIUM II IN BESCHRÄNKTEN GEOMETRIEN"

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des Grades

" D o k t o r
d e r N a t u r w i s s e n s c h a f t "

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg - Universität
in Mainz

Gerd Wupperfeld
geb. in Weißenhorn

Mainz 1979



1. Berichterstatter: Prof.Dr. G.U. Schubert
2. Berichterstatter: Prof.Dr. L. Meinhold-Heerlein

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 5. 1979

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. ÜBERBLICK UND PROBLEMSTELLUNG	
§ 1 Einleitung	3
§ 2 Flüssiges Helium in beschränkten Geometrien	6
§ 3 Überblick über die bisherigen Messungen der thermischen Ausdehnung von Helium und Problemstellung	10
II. MESSAUFBAU UND MESSERGEBNISSE	
§ 4 Meßprinzip	15
§ 5 Aufbau der Meßapparatur	18
§ 6 Fehlerbetrachtung und Meßgenauigkeit	25
§ 7 Herstellung und Eigenschaften der verwendeten Proben	28
§ 8 Die thermische Ausdehnung des freien Heliums	33
§ 9 Die thermische Ausdehnung von Helium in beschränkten Geometrien	40
III. DER EINFLUSS DER VAN DER WAALS - KRÄFTE	
§ 10 Berechnung des van der Waals - Potentials und des Druckprofils in den Kapillaren	44
§ 11 Berechnung der über den Kapillarenquerschnitt gemittelten thermischen Ausdehnung	48
IV. ÜBERPRÜFUNG DER SKALENTHEORIE IN BESCHRÄNKTEN GEOMETRIEN	
§ 12 Vergleich der kritischen Exponenten aus Messungen der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung	51
§ 13 Skalenverhalten unter Berücksichtigung der geänderten Dichte- bzw. Druckverhältnisse in den Kapillaren	54

V. DIE THERMISCHE AUSDEHNUNG IM UNTEREN TEMPERATURBE-
REICH

§ 14	Die Berechnung der thermischen Ausdehnung aus dem Anregungsspektrum im superfluiden Helium	62
§ 15	Die Dichteabhängigkeit der Landauparameter in der freien Flüssigkeit	65
§ 16	Der Phononenanteil der thermischen Ausdehnung in beschränkten Geometrien	70
§ 17	Der Rotonenanteil der thermischen Ausdehnung in beschränkten Geometrien	74

VI. DIE ISITHERME KOMPRESSIBILITÄT

§ 18	Abschätzung der isothermen Kompressibilität von Helium in beschränkten Geometrien	84
------	---	----

VII. ZUSAMMENFASSUNG 89

ANHANG

A.	Ableitung der Gleichungen (3.1) und (8.1)	92
B.	Berechnung des van der Waals - Potentials	94
C.	Ableitung der Skalengesetze	99
D.	Ableitung der Formel (18.6)	111
E.	Tabelle der Meßergebnisse	113

LITERATURVERZEICHNIS 116

I. ÜBERBLICK UND PROBLEMSTELLUNG

§ 1 Einleitung

Helium ist der einzige Stoff, der beim Abkühlen bis zum absoluten Nullpunkt flüssig bleibt. Er wird erst bei Drücken oberhalb von 25 bar fest. Unterhalb der Temperatur von 2,172 K zeigt Helium ¹⁾ ein Verhalten, das durch die klassische Physik nicht erklärt werden kann. Seine Eigenschaften lassen sich nur als Quanteneffekte deuten. Zu diesen Eigenschaften gehört die Superfluidität, die sich besonders bei Transportproblemen wie Wärmeleitungs-, Viskositäts- und Schallmessungen bemerkbar macht. Daneben zeigen aber auch statische thermodynamische Größen wie spezifische Wärme, thermische Ausdehnung und Kompressibilität eine spezifische Druck- und Temperaturabhängigkeit. Diese Größen haben beim Übergang von der superfluiden zur normalfluiden Phase eine Singularität, die bei der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung besonders stark ausgeprägt ist. Der Phasenumwandlungspunkt (λ - Punkt) verschiebt sich dabei mit höherem Druck zu tieferen Temperaturen.

Da man die spezifische Wärme und die thermische Ausdehnung sehr genau bis zu etwa 10^{-6} grad an den λ - Punkt heran messen kann, eignet sich Helium sehr gut zum Studium von Phasenübergängen und kritischen Phänomenen (s. z.B. [1]), deren theoretische Betrachtung im Rahmen der Skalentheorie bzw. (in erweiterter Form) der Renormalisierungstheorie behandelt wird.

Im unteren Temperaturbereich lassen sich die thermodynamischen Größen aus dem Anregungsspektrum berechnen. Die Dispersions-

¹⁾ Im folgenden Text ist mit "Helium" stets das Isotop He^4 gemeint.

kurve für He^4 gibt die Abb. 1.1 wieder. Dort ist die Energie über der Wellenzahl aufgetragen. Die Kurve ist in vier Bereiche eingeteilt, deren jeweiliger Anteil zur Gesamtentropie in der Abb. 1.2 dargestellt ist. Wie aus dieser Abbildung zu

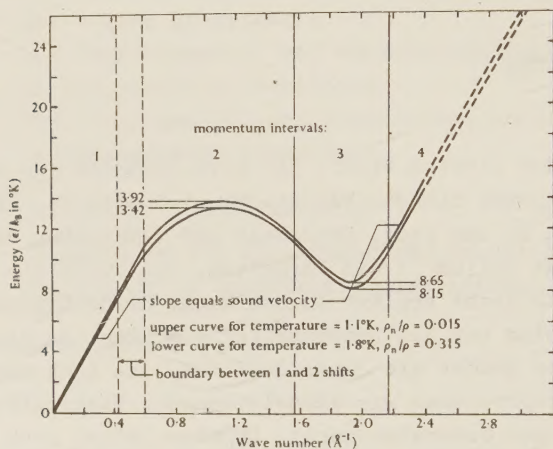


Abb. 1.1 Das Anregungsspektrum von He^4 bei den Temperaturen 1,1 und 1,8 K, eingeteilt in vier Bereiche. Die Trennlinie zwischen den Bereichen 1 und 2 hängt leicht von der Temperatur ab (aus [2]).

ersehen ist, liefert den Hauptanteil bei sehr tiefer Temperatur der Bereich 1 (Phononen), bei höheren Temperaturen der Bereich 3 (Rotonen).

Dieses Anregungsspektrum erweist sich für eine theoretische Behandlung bis etwa 1,6 K als brauchbar. Unterhalb von dieser Temperatur können Phononen und Rotonen getrennt als ideales (Bose- bzw. Boltzmann-) Gas betrachtet werden. Bei höheren Temperaturen treten auf Grund der höheren Dichte der Anregungen Wechselwirkungen auf, deren Natur z.Z. noch ungenügend bekannt ist.

Eine zusammenfassende Beschreibung der Eigenschaften von flüssigem Helium findet man u.a. bei Atkins [3], Wilks [4]

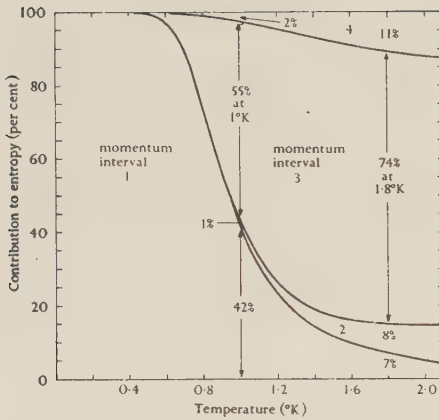


Abb. 1.2 Die Entropieanteile der vier Bereiche aus der Abb. 1.1 zur Gesamtentropie in Abhängigkeit von der Temperatur [2].

und Keller [5]. Einen Überblick über die kritischen Phänomene gibt Stanley [6]. Die Renormalisierungstheorie ist sehr ausführlich bei Wilson und Kogut [7] und Ma [8] dargestellt.

§ 2 Flüssiges Helium in beschränkten Geometrien

Beobachtungen an Helium, das in enge Kapillaren eingeschlossen ist, und an Heliumfilmen zeigen ein gegenüber der freien Flüssigkeit stark verändertes Verhalten. Beschränkt man sich auf statische Größen, dann fällt besonders die Änderung der spezifischen Wärme auf, wie die Abb. 2.1 zeigt. Dort ist die

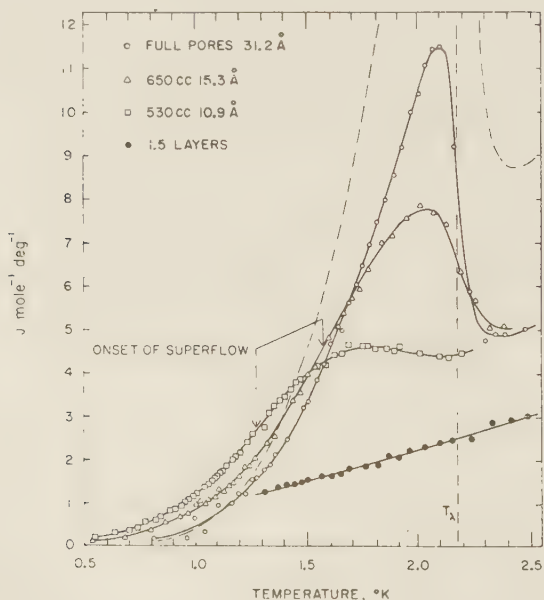


Abb. 2.1 Die spezifische Wärme bei verschiedenen Filmdicken in Vycorglas [9]. Die gestrichelte Kurve ist die spezifische Wärme im freien Helium.

spezifische Wärme bei verschiedenen Filmdicken und gefüllten Poren in Vycorglas aufgetragen. Anstelle des scharfen Maximums am λ -Punkt erscheint ein abgerundeter Kurvenverlauf,

wobei sich das Maximum mit dünner werdendem Heliumfilm zu tieferen Temperaturen T_m verschiebt [9]. Das gleiche Verhalten zeigen Messungen in gefüllten Kapillaren mit unterschiedlichem Kapillardurchmesser [10, 11, 12]. Auch tritt eine stärker werdende Abrundung auf, wobei sich das Maximum mit abnehmendem Kapillardurchmesser zu tieferen Temperaturen verschiebt.

Weiterhin stellt man eine Verschiebung der Onset - Temperatur T_0 , d.h. der Temperatur, bei der Helium superfluid wird, fest [13, 14]. Innerhalb der Meßgenauigkeit stimmt in gefüllten Poren die Onset - Temperatur mit T_m überein, in Heliumfilmen liegt sie dagegen etwas tiefer (s. Abb. 2.1). Schließlich zeigen weitere Messungen von Brewer u.a. [9], daß sich auch das Molvolumen verändert. Dies ist in der Abb. 2.2 dargestellt.

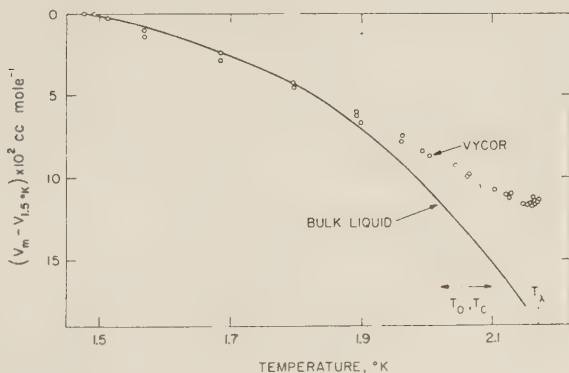


Abb. 2.2 Änderung des Molvolumens von Helium gegenüber der freien Flüssigkeit in Vycorglas, bezogen auf das Molvolumen bei 1,5 K [9].

Zur Beschreibung der thermodynamischen Größen in engen Kapillaren existieren verschiedene Theorien. Ginzburg, Pitaevskii [15] und Mamaladze [16] entwickeln die freie Energie in der Nähe des λ - Punktes nach einem Ordnungsparameter ψ , wobei $|\psi|^2$ proportional zur Dichte der superfluiden Komponente ist.

Diese Theorie beschreibt die Verschiebung der Onset-Temperatur in engen Kapillaren recht gut. Sie liefert auch die richtige Beziehung zwischen den Exponenten des Ordnungsparameters und der Kohärenzlänge.

Dagegen versagt diese Theorie bei der Beschreibung von Größen, die eine λ -punktartige Singularität im freien Helium besitzen, wie z.B. der spezifischen Wärme oder der thermischen Ausdehnung. Der Grund liegt darin, daß diese Theorie nicht die kritischen Fluktuationen beschreibt und nur unterhalb der Onset-Temperatur T_0 gilt, während sowohl das singuläre Verhalten im freien Helium als auch die Abrundung in Kapillaren über T_0 hinausreicht. Scott u.a. [11] versuchten dennoch eine Beschreibung ihrer Messungen der spezifischen Wärme in Pulver mit Hilfe dieser Theorie. Sie ersetzten $|\psi|^2$ durch das in den gleichen Proben gemessene Verhältnis g_s/g und erhielten damit einen theoretischen Verlauf der spezifischen Wärme, der qualitativ die gleiche Form hat wie die gemessenen Werte. Während aber die Temperatur T_m mit der in den gleichen Proben gemessenen Temperatur T_0 übereinstimmte, lag die Temperatur des Maximums der berechneten Kurven wesentlich tiefer. An der Stelle T_m (exp.) erreichten die theoretischen Kurven den Wert Null.

Eine andere Beschreibung stammt von Fisher [17,18,19], der die Skalentheorie geeignet abwandelt. Der wesentliche Parameter in dieser Darstellung ist das Verhältnis ξ/d , wobei ξ die Kohärenzlänge bzgl. der Fluktuationen am kritischen Punkt und d der kleinste geometrische Abstand des betrachteten (Kapillar-) Volumens ist. Diese Theorie liefert Relationen zwischen verschiedenen kritischen Exponenten, die die Verschiebung des Maximums zu tieferen Temperaturen, die Abnahme des Maximalwertes der spezifischen Wärme und die Größe der Abrundung beschreiben und in einer bestimmten Beziehung stehen zum kritischen Exponenten der Kohärenzlänge ξ .

Chen und Gasparini wendeten diese Theorie auf ihre Messungen der spezifischen Wärme an, erhielten jedoch keine quantitative Übereinstimmung mit der Theorie [20].

Für den unteren Temperaturbereich gibt es Berechnungen von Haug [21], der die freie Energie der Phononen in beschränkten Geometrien berechnete und daraus die spezifische Wärme ableitete. Ein direkter Vergleich dieser Rechnungen mit dem Experiment ist jedoch nur unterhalb von etwa 0,5 K möglich, wo die Rotonen keine Rolle mehr spielen.

Ein Ansatz für die Änderung der Energie Δ des Rotonenminimums in der Nähe von festen Wänden stammt von Kuper [22]. Er betrachtete die Rotonen als quantisierte Wirbelringe und berechnete die Energieänderung im Rahmen der Hydrodynamik. Padmore [23] schließlich berechnete mit Hilfe einer Monte-Carlo-Kalkulation des Feynman-Cohenschen Anregungsspektrums die Landauparameter, allerdings nur für zweidimensionale Rotonen, d.h. in Monoschichten.

§ 3 Überblick über die bisherigen Messungen der thermischen Ausdehnung und Problemstellung

Die erste direkte Messung der thermischen Ausdehnung (unter Dampfdruck) stammt von Atkins und Edwards [24]. Sie benutzten eine Glaskapillare, die auf einen mit Helium gefüllten Behälter aufgesetzt war (s. § 4). Der Temperaturbereich lag zwischen 0,8 und 2,172 K. Zuvor wurde die thermische Ausdehnung aus Dichtemessungen abgeleitet.

Der Grund für eine genauere Bestimmung lag darin, daß die thermische Ausdehnung eine wichtige Rolle bei der Pippard'schen Theorie der Dämpfung des ersten Schalls in der Nähe von T_λ spielt [25]. Außerdem ist sie wichtig für die Ableitung bestimmter Parameter in der Landau-Khalatnikov-Theorie der Viskosität der Normalkomponente und der Dämpfung des ersten und zweiten Schalls [26]. Ferner liefert die Bestimmung der thermischen Ausdehnung Aussagen über die Dichteabhängigkeit der Landauparameter (s. § 15).

Weitere Messungen, in einem größeren Temperaturbereich, wurden von Kerr und Taylor [27] durchgeführt. Daneben wurde die thermische Ausdehnung auch noch mit anderen Methoden gemessen, so z.B. von Edwards [28] mit einem Refraktometer und von Chase u.a. [29] und Harris-Lowe und Smee [30] über die Dielektrizitätskonstante (s. § 4). Nach der gleichen Methode haben Boghosian und Meyer [31] und Elwell und Meyer [32] die thermische Ausdehnung bei höheren Drücken (bis 25 bzw. 28 bar) gemessen.

Einen anderen Weg beschritten Mills und Sydoriak [33]. Sie benutzten die Beziehung ¹⁾

$$\alpha_p = \frac{C_p}{V T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \quad (3.1)$$

¹⁾ S. Anhang A

und konnten damit durch die Bestimmung der Druck- und Temperaturänderung bei adiabatischer Kompression oder Expansion die thermische Ausdehnung α_p berechnen, wenn C_p bekannt war.

Maynard [34] und Brooks und Donnelly [35] stellten umfangreiche Tabellen her, in denen sie die Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen Drücken von einer größeren Anzahl thermodynamischer Größen, darunter auch α_p , aufführen. Es handelt sich dabei um Berechnungen, wobei Maynard, ausgehend von eigenen Schallmessungen und einigen wenigen Literaturwerten, die Zwei-Flüssigkeits-Hydrodynamik benutzt. Brooks und Donnelly verwenden das Landausche Quasiteilchenmodell und legen dabei Meßergebnisse der inelastischen Neutronenstreuung zugrunde.

Der charakteristische Verlauf der thermischen Ausdehnung von Helium bei Dampfdruck ist in Abb. 3.1 dargestellt. Man sieht, daß α_p bei tiefen Temperaturen positiv ist, oberhalb von 1,15 K aber negativ wird. In der Nähe von 0 K, wo der Phononenanteil überwiegt, gehorcht α_p einem T^3 - Gesetz entsprechend dem Debye-Modell. Bei höheren Temperaturen überwiegen die Rotonen, denen der negative Anteil der thermischen Ausdehnung zugeschrieben wird.

Bei $T_\lambda = 2,172$ K liegt die λ -punktartige Singularität. In der Nähe von T_λ kann die thermische Ausdehnung näherungsweise durch die Form

$$\alpha_p = A \log_{10} |T_\lambda - T| + B \quad (3.2)$$

beschrieben werden. A und B sind Konstanten. Diese Singularität wurde sehr genau von Mueller u.a. [1] bei verschiedenen Drücken untersucht. Ihr Ergebnis ist in der Abb. 3.2 abgebildet.

Zweck dieser Messungen war es, die Art des Phasenüberganges zu untersuchen. Die Renormalisierungstheorie liefert für die thermische Ausdehnung einen Ausdruck der Form ¹⁾

$$\alpha_p = \frac{A}{\alpha} \varepsilon^{-\alpha} (1 + D \varepsilon^x) + B \quad (3.3)$$

1) S. Seite 12

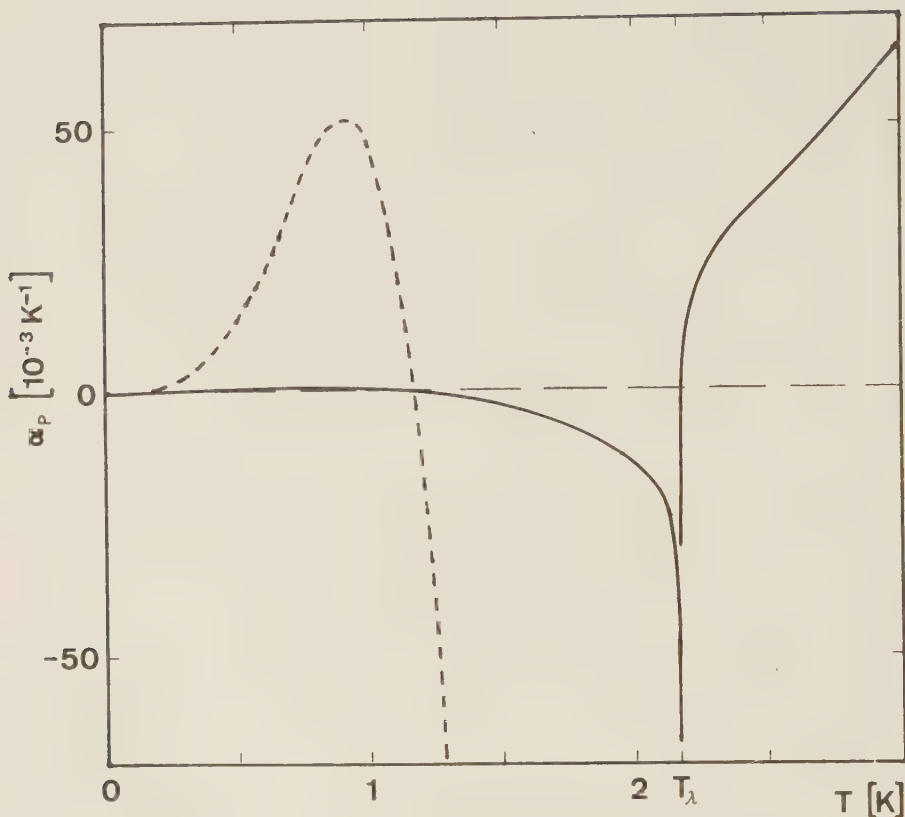


Abb. 3.1 Die thermische Ausdehnung von flüssigem He^4 in Abhängigkeit von der Temperatur. Unterhalb von 1,3 K ist die Kurve um den Faktor 100 gedehnt eingezeichnet (gestrichelte Kurve).

Anm. 1 von Seite 11:

Für sehr kleine Werte von ϵ liefert die Form (3.3) ein logarithmisches Verhalten entsprechend der Gleichung (3.2). Die Konstanten A und B sind nicht identisch mit denen der Gleichung (3.2) (s. Anhang C, Gl. (C 8)).

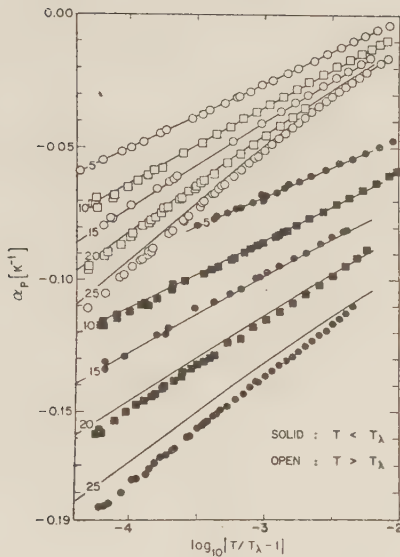


Abb. 3.2 Die thermische Ausdehnung als eine Funktion von $\log_{10}|T/T_\lambda - 1|$ (aus [1]). Die Zahlen geben den Druck in bar an. Die durchgezogenen Linien sind aus Messungen der spezifischen Wärme [36] berechnet.

mit $\varepsilon = |T/T_\lambda - 1|$. Gleichzeitig verlangt die Theorie, daß die Verhältnisse der Konstanten A/A' ¹⁾ und D/D' unabhängig sind vom Druck und daß $\alpha = \alpha'$ ebenfalls druckunabhängig ist. Mueller u.a. konnten diese Beziehungen verifizieren, wobei sie einen negativen Wert für den kritischen Exponenten α erhielten:

$$\alpha = -0,026 \pm 0,004 ,$$

im Gegensatz zu früheren Abschätzungen, die einen positiven Wert ergaben. Das bedeutet, daß α_p bei T_λ endlich ist. Dieses Verhalten wird von Ahlers [36] anhand von Messungen der spezifischen Wärme sehr ausführlich diskutiert.

Weiter oberhalb von T_λ bis zum Siedepunkt verhält sich die

1) Der Strich (') kennzeichnet die entsprechenden Konstanten unterhalb von T_λ , während die Größen für $T > T_\lambda$ keinen Strich haben.

thermische Ausdehnung von flüssigem Helium wie bei einer gewöhnlichen Flüssigkeit.

In der vorliegenden Arbeit wird die thermische Ausdehnung von flüssigem He⁴ in beschränkten Geometrien untersucht. Der Anlaß waren zunächst Messungen der spezifischen Wärme, die in engen Kapillaren eine charakteristische Änderung im Vergleich zur spezifischen Wärme im freien Helium erfährt (s. § 2). Es sollte festgestellt werden, wieweit dies auch für die thermische Ausdehnung gilt. Dabei sollte die thermische Ausdehnung in der Umgebung des Phasenumwandlungspunktes näher untersucht werden, um das Skalenverhalten in beschränkten Geometrien [19] zu überprüfen. Ferner sollten Angaben über die Änderung des Landau'schen Anregungsspektrums [37] gewonnen werden, insbesondere über die Rotonenenergie Δ in engen Kapillaren, über die bereits theoretische Ansätze vorlagen [22,23].

Ferner: Schmidt [38] hatte in seiner Dissertation Messungen des vierten Schalls durchgeführt. Dabei tritt bei thermisch angeregtem viertem Schall eine Nullstelle auf, wenn

$$1 - \frac{u_1^2 \alpha_p}{S} = 0 \quad (3.4)$$

(u_1 : Geschwindigkeit des ersten Schalls, S : Entropie) ist [39]. Es stellte sich heraus, daß sich diese Nullstelle mit kleiner werdendem Kapillardurchmesser zu tieferen Temperaturen hin verschiebt. Dies war ein weiterer Anlaß, zu untersuchen, wieweit sich die thermodynamischen Größen, hier α_p , in engen Kapillaren verändern.

II. MESSAUFBAU UND MESSERGEBNISSE

§ 4 Meßprinzip

Die thermische Ausdehnung α_p bei konstantem Druck ist definiert als

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.1)$$

bzw.

$$\alpha_p = - \frac{1}{\varrho} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial T} \right)_p, \quad (4.2)$$

wobei V das Probenvolumen, ϱ die Dichte, T die Temperatur und p den Druck bedeuten. Die experimentelle Bestimmung von α_p besteht somit darin, das Volumen bzw. die Dichte als Funktion der Temperatur zu bestimmen.

Die thermische Ausdehnung von Flüssigkeiten wird meist nach der Pyknometermethode gemessen, d.h. man setzt auf den Behälter, der die Probenflüssigkeit enthält, eine Glaskapillare. Aus der Änderung des Höhenstandes der Flüssigkeit in der Kapillaren bei Temperaturänderung läßt sich α_p bestimmen, wenn die Geometrie der Anordnung bekannt ist. Diese Meßanordnung hat bei der Messung bei sehr tiefen Temperaturen, wie es bei flüssigem Helium der Fall ist, den Nachteil, daß dort die geometrischen Abmessungen, die nur bei Raumtemperatur gemessen werden können, andere Werte annehmen können. Diese Schwierigkeiten kann man umgehen, wenn man die thermische Ausdehnung nicht über die Höhenstandsänderung bestimmt, sondern die Dielektrizitätskonstante mißt und mit Hilfe der Formel von Clausius - Mossotti die Dichte ausrechnet. Man taucht dazu einen aus zwei Platten bestehenden Kondensator mit der Vakuumkapazität C_0 in die Flüssigkeit, mißt

die Temperaturabhängigkeit der Kapazität $C(T)$ des gefüllten Kondensators und erhält damit als Verhältnis der beiden Größen die DK $\epsilon_r(T) = C(T)/C_0$.

Die Formel von Clausius - Mossotti lautet:

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{4\pi\alpha_M}{3M} \quad (4.3)$$

wobei α_M die molare Polarisierbarkeit und M das Molgewicht ist. Chase u.a. [29] verglichen ihre Dichtemessungen über die Dielektrizitätskonstante mit Meßergebnissen anderer Autoren, die die Dichte von flüssigem Helium direkt gemessen hatten und stellten in dem Temperaturbereich unterhalb von 2,2 K eine Änderung der Polarisierbarkeit von weniger als 0,2 % fest. Zum gleichen Ergebnis kamen auch Grebenkemper und Hagen [40], die die Dielektrizitätskonstante nach einer Resonanzmethode gemessen hatten. Man kann somit die Polarisierbarkeit α_M als annähernd konstant ansehen und erhält aus (4.3) in Verbindung mit der Definition (4.2) die Gleichung

$$\alpha_p = - \frac{3}{(\epsilon_r - 1)(\epsilon_r + 2)} \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} \right)_p \quad (4.4)$$

Nach dieser Methode läßt sich die thermische Ausdehnung von freiem Helium sehr genau bestimmen (s. z.B. [30]).

In der vorliegenden Arbeit war die thermische Ausdehnung von superfluidem Helium in beschränkten Geometrien zu messen. Ein von der freien Flüssigkeit merklich abweichendes Verhalten wird erst bei Porengrößen von weniger als 1000 Å sichtbar. Um genügend kleine Abmessungen zu erhalten, wurde deshalb das Helium in verschiedene poröse Stoffe eingefüllt. Da die Formel von Clausius - Mossotti jedoch nur für homogene Dielektrika gilt, mußte auf die Pyknometermethode zurückgegriffen werden. Anstelle einer Glaskapillare wurde ein Kondensator benutzt, mit dem das aus der Probe verdrängte Heliumvolumen gemessen wurde. Die Kapazitätsänderung ist dabei in erster Näherung direkt proportional zur verdrängten

Heliummenge, so daß aus der Kapazitätsänderung mit Hilfe der Definition (4.1) die thermische Ausdehnung bestimmt werden kann:

$$\alpha_p = \frac{1}{P \cdot V_p} \cdot \frac{V_c}{(\epsilon_r - 1) C_0} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_p \quad (4.5)$$

Hier ist V_p das Volumen des Probenbehälters, P die Porosität¹⁾ der Probe, V_c das Volumen des Kondensators und C_0 die Vakuumkapazität des Kondensators.

1) Die Porosität ist definiert als das Verhältnis des freien Volumens zum Gesamtvolumen.

§ 5 Aufbau der Meßapparatur

5.1. Kryostat und Temperaturregelung

Der Aufbau ist schematisch in der Abb. 5.1 dargestellt. Er besteht zunächst aus einem Badkryostaten, der mit flüssigem Helium gefüllt ist. Die Temperatur des Bades konnte durch Abpumpen auf etwa 1,15 K abgekühlt werden. Zur Temperaturmessung diente der Widerstand R_1 , ein 220 Ω - Allen-Bradley-Widerstand, der an der T_{58} - Dampfdruckkurve geeicht war. Der Widerstand wurde mit Tieftemperaturkleber GE 7071 in einen Messingblock eingeklebt und mit der Meßzelle fest verbunden. Als Widerstandsmeßbrücke wurde die "Picowatt AC Resistance Bridge, Model 120" von SHE verwendet. Die Temperaturregelung erfolgte mit dem Drosselventil V_4 als Grobeinstellung und zusätzlich über den Heizwiderstand R_2 , dessen Heizleistung von einem mit der Widerstandsmeßbrücke gekoppelten Temperaturregler (Modell LR-120 von Linear Research) gesteuert wurde.

Die Meßzelle, bestehend aus Probenbehälter und Kondensator, tauchte vollständig in das Heliumbad ein. Um den Heliuminhalt der Meßzelle dosieren zu können - dies war notwendig, da der Kondensatorspalt nur teilweise mit flüssigem Helium gefüllt werden durfte - war sie über das Ventil V_2 mit einem Vorratsbehälter verbunden, aus dem zu Beginn jeder Messung die geeignete Menge Helium in der Probe kondensiert wurde. Das Manometer diente zur Kontrolle der kondensierten Heliummenge.

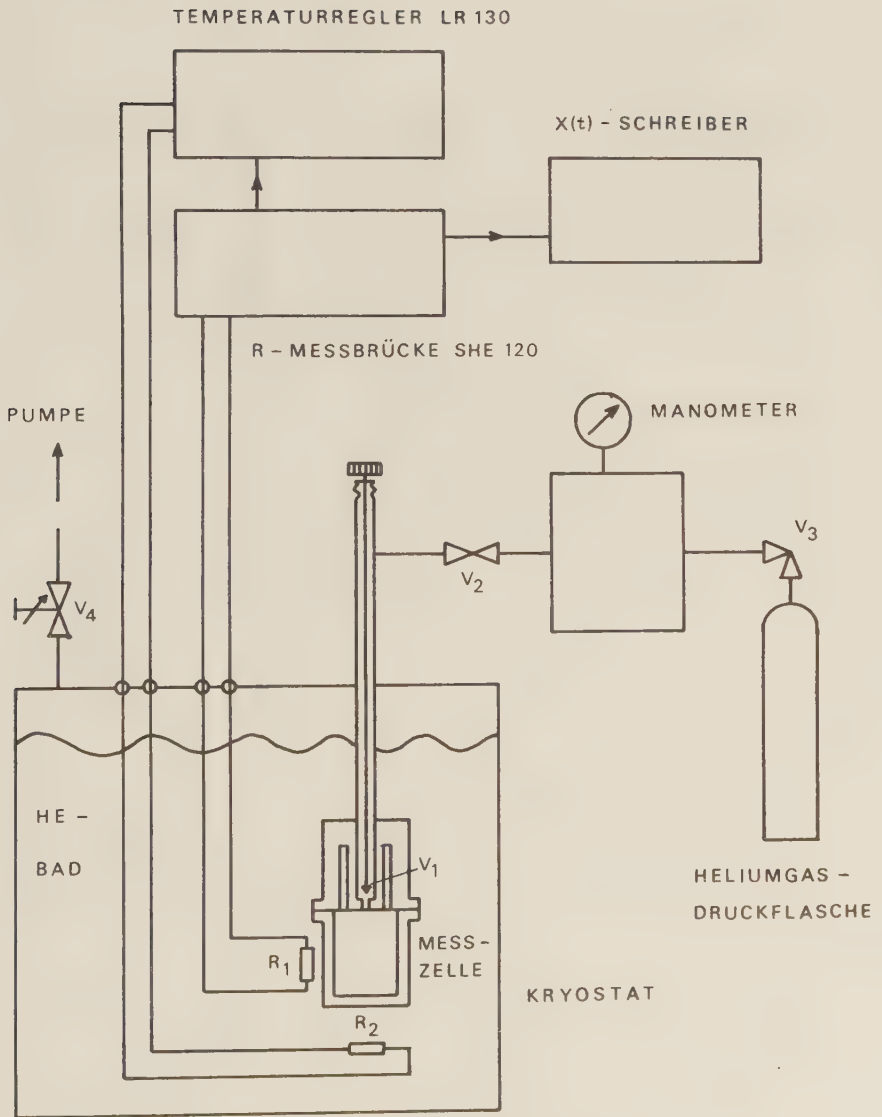


Abb. 5.1 Schematische Darstellung des Meßaufbaus.

5.2. Meßzelle

Der Kondensator bestand aus zwei zylindrischen Messingrohren, die konzentrisch mit Stycast in einen runden Messingblock, der gleichzeitig als elektrische Abschirmung diente, eingeklebt waren (s. Abb. 5.2). Die elektrischen Zuführungen wurden getrennt nach außen geführt und einzeln abgeschirmt. Es mußte sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Durchführungen der Drähte vakuumdicht waren. Wie dies erreicht wird, ist sehr ausführlich in der Arbeit von Göttert [41] beschrieben. Dort ist auch die Ausführung der Koaxialleitungen innerhalb des Kryostaten dargestellt.

Um zu verhindern, daß während der Herstellung des Kondensators Kleber in den Spalt eindringt und damit die Kapazität verfälscht, wurde der Kondensator am oberen Ende mit einem Teflonring versehen.

Die Heliumzuführung verlief im Inneren des Kondensators. In diesem Rohr bildet sich ein Heliumfilm aus, der seine Höhe mit dem Höhenstand des Außenbades ändert. Gleichzeitig ändern sich die Dichteverhältnisse des Heliumgases im Rohr. Diese Effekte führen zu einer zusätzlichen Änderung der Heliummenge im Kondensatorspalt und damit zu einer Verfälschung der Messung. Außerdem verringert das Zusatzvolumen die Meßempfindlichkeit. Deshalb wurde am unteren Ende der Zuleitung ein Nadelventil eingebaut (Ventil V_1), das während der Messung geschlossen war. Das Ventil konnte über eine Ventilstange von außerhalb des Kryostaten bedient werden (s. Abb. 5.1).

Beim Schließen des Ventils traten sehr hohe Drücke auf. Um eine Verformung des Kondensators zu vermeiden, wurde die Befestigung des Kondensators am Zuleitungsrohr nach unten verlegt.

Der Probenbehälter wurde unten an den Kondensator angeflanscht. Als Dichtungsmaterial diente Indiumdraht.

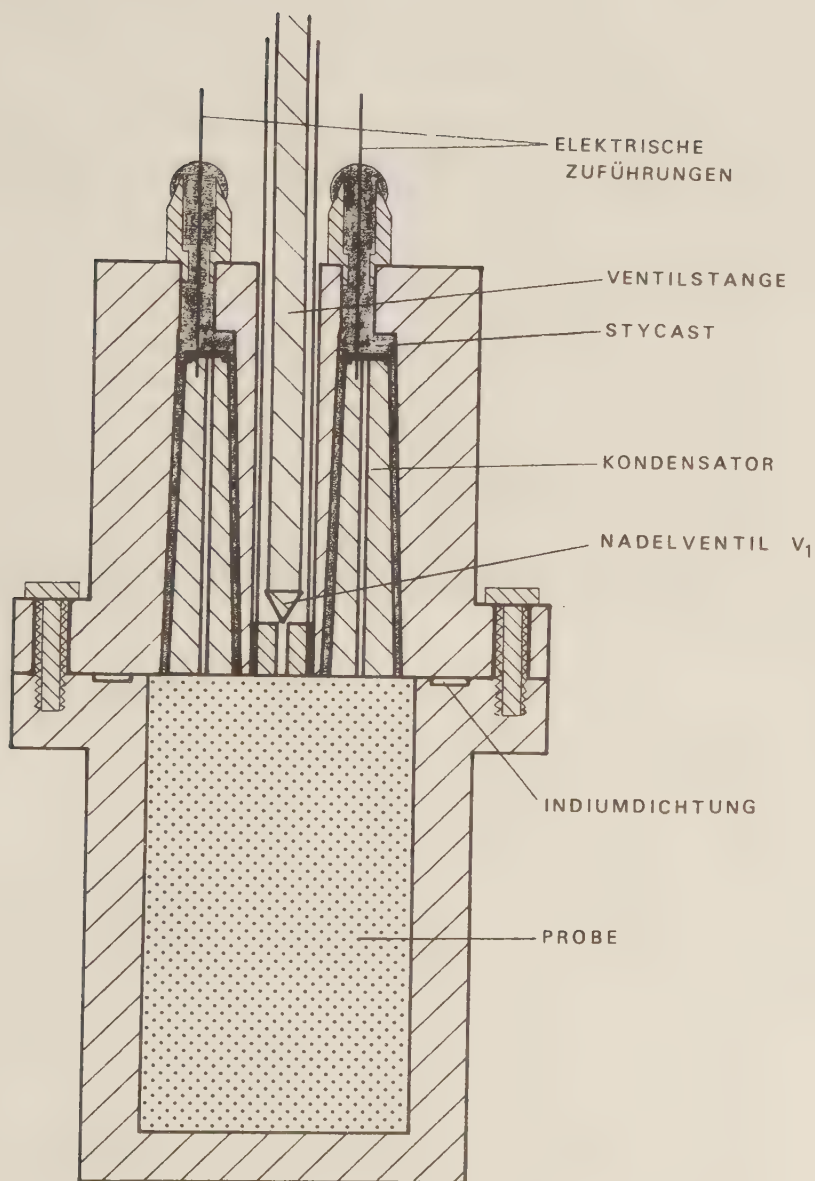


Abb. 5.2 Die Meßzelle im Querschnitt.

5.3. Schaltung zur Kapazitätsmessung

Zur Kapazitätsmessung wurde die "Capacitance Bridge Typ 1615 A" von General Radio benutzt. Als Frequenzgenerator und gleichzeitig als Nulldetektor diente der Lock-In-Verstärker Modell 124 von PAR.

Das Prinzipschaltbild der Meßbrücke ist in der Abb. 5.3 dargestellt. Die Spule L_2 (bestehend aus den Teilspulen L_{21} und L_{22}) ist induktiv an die Spule L_1 , die von einem Frequenzgenerator gespeist wird, angekoppelt. Der Kondensator C hat einen festen Wert. Ein Eingang des Nulldetektors ist in der Mitte der Spule L_2 angeschlossen. Dieser Punkt ist geerdet. Während die Spannung U_2 , die an der rechten Hälfte der Spule L_2 , d.h. an L_{22} , abgegriffen wird, konstant bleibt, wird die Spannung U_1 entsprechend der Anzahl der abgegriffenen Windungen variiert. Der Strom, der durch den Detektor fließt, beträgt somit

$$I_D = \frac{U_1}{\omega C} - \frac{U_2}{\omega C_x}$$

und im abgeglichenen Zustand, wenn $I_D = 0$ ist, gilt

$$C_x = C \frac{U_2}{U_1} = C \frac{w_2}{w_1} ,$$

wobei w_2 bzw. w_1 die Anzahl der an den Teilspulen L_{22} bzw. L_{21} abgegriffenen Windungen ist. C_x ist die Kapazität, die gemessen werden soll. Die Spuleninduktivität kann, solange die Meßfrequenz ω nicht zu hoch ist, vernachlässigt werden.

Wie bereits erwähnt, wurden die beiden Verbindungskabel zwischen dem Kondensator der Meßzelle und der Kapazitätsmeßbrücke getrennt abgeschirmt. Aus dem Schaltschema in der Abb. 5.3 ist ersichtlich, daß die Leitungskapazität auf der L-Seite parallel zum Detektor liegt und dadurch nur die Meßempfindlichkeit beeinflußt. Die Leitungskapazität auf der H-Seite liegt parallel zur Spule L_{22} und kann, wenn sie zu

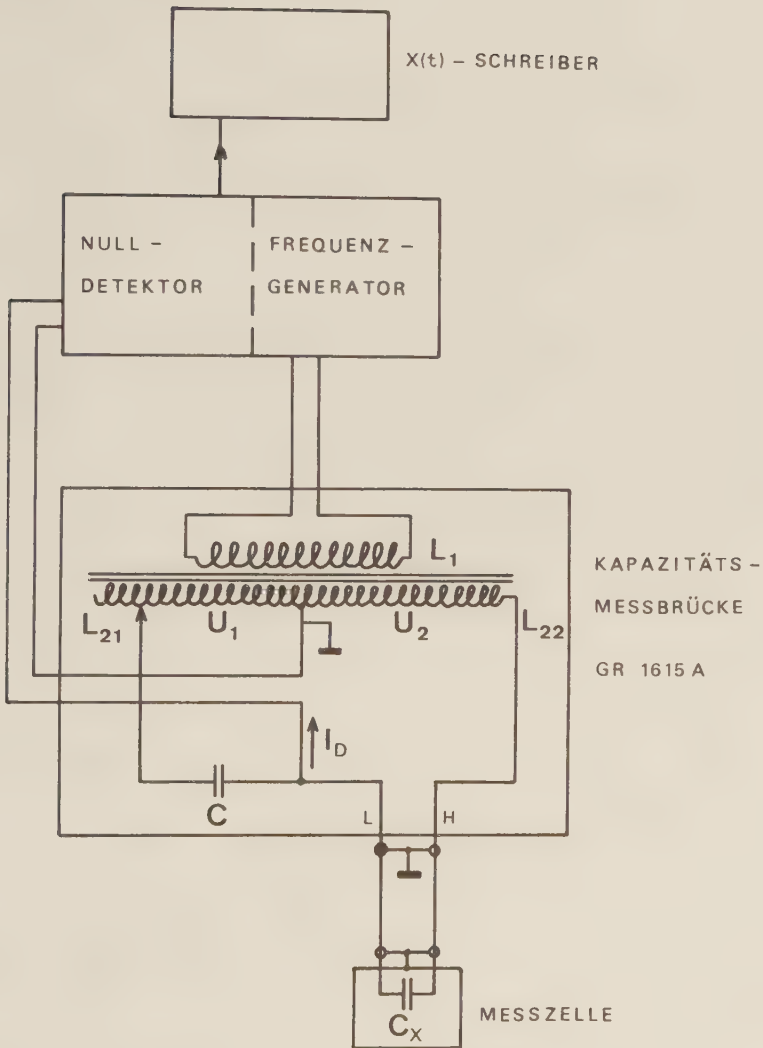


Abb. 5.3 Schaltung zur Kapazitätsmessung.

hoch ist, einen Fehler bei der Kapazitätsmessung verursachen. Die Kapazität der bei der vorliegenden Messung verwendeten Koaxialkabel war ausreichend klein, so daß die Leitungskapazität vollständig kompensiert wurde.

5.4. Die Durchführung der Messungen

Zu Beginn jeder Messung wurde bei der tiefsten Temperatur soviel Helium in die Meßzelle kondensiert, daß die Probe vollständig und der Kondensatorspalt teilweise mit Helium gefüllt waren. Danach wurde das Ventil V_1 (s. Abb. 5.2) am Kondensator geschlossen.

Anschließend wurde die Temperatur schrittweise erhöht und, nachdem Temperaturgleichgewicht eingetreten war, die Kapazität gemessen. Das Erreichen des Gleichgewichts ließ sich am einfachsten dadurch feststellen, daß die jeweilige Kapazitätsänderung auf einem $X(t)$ -Schreiber aufgezeichnet wurde. Da dies etwa ein bis zwei Stunden dauerte, war es zweckmäßig, auch die Temperatur aufzuzeichnen, um in der Zwischenzeit evtl. eingetretene Temperaturschwankungen feststellen zu können.

§ 6 Fehlerbetrachtung und Meßgenauigkeit

6.1. Temperaturmessung

Der zur Temperaturmessung verwendete Allen-Bradley-Widerstand variierte im Temperaturbereich von 1,2 bis 2,172 K zwischen 200 und 16 k Ω . Die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes wird durch die halbempirische Gleichung

$$\log R + \frac{K}{\log R} = B + \frac{A}{T} \quad (6.1)$$

von Clement und Quinzel [42] in dem betrachteten Temperaturbereich mit einer Genauigkeit von $\pm 2\%$ angegeben. Hier bedeuten R und T den Widerstand bzw. die Temperatur. K, A und B sind Konstanten, die experimentell bestimmt werden müssen (s. Abb. 6.1).

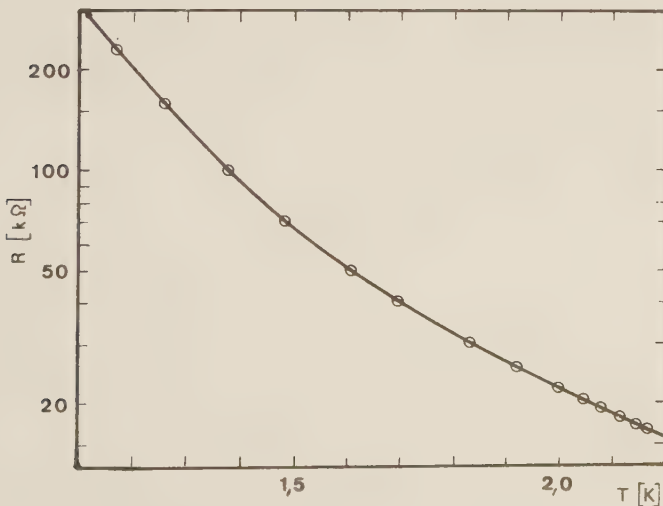


Abb. 6.1 Eichpunkte und nach Gl. (6.1) berechnete Kurve des Temperaturmeßwiderstandes.

Die Temperaturkurve des Widerstandes wurde im Laufe der Zeit mehrfach nachgeeicht. Dabei zeigte sich, Daß die Werte innerhalb der Grenzen von $\pm 5 \cdot 10^{-3}$ K reproduzierbar waren. Dieser Wert gibt somit den Fehler bei den absoluten Temperaturangaben an.

Mit der verwendeten Meßbrücke konnte der Widerstand auf fünf Stellen genau gemessen werden. Dies bedeutet eine Temperaturauflösung von $5 \cdot 10^{-5}$ K. Der Widerstand R_λ bei $T_\lambda = 2,172$ K konnte durch seinen charakteristischen Verlauf bei T_λ festgestellt werden (s. z.B. [30,41]).

6.2. Geometrie des Kondensators und Kapazitätsmessung

In die Bestimmung der thermischen Ausdehnung geht nach Formel (4.5) das Volumen V_c des Kondensatorspaltes und die Vakuumkapazität C_0 ein. Der Spalt des zylinderförmigen Kondensators hatte eine Höhe von 30 mm und einen inneren Durchmesser von 14 mm. Die Spaltbreite war 0,5 mm. Das Volumen beträgt somit $V_c = 0,662 \text{ cm}^3 \pm 2 \%$. Der Fehler ist vor allem durch die Ungenauigkeit bei der Angabe der Spaltbreite bedingt.

Zur Überprüfung der geometrischen Abmessungen wurde die Kapazität nach der Formel

$$C = \frac{2\pi \epsilon_r \epsilon_0 l}{\ln(r_a/r_i)} \quad (6.2)$$

(l : Länge bzw. Höhe, r_a : äußerer und r_i : innerer Radius) berechnet und mit dem gemessenen Wert verglichen. Die berechnete Kapazität betrug $24,9 \pm 0,25$ pF, der bei Raumtemperatur gemessene Wert war $25,36$ pF. Berücksichtigt man die Randkapazitäten von $0,5 \pm 0,1$ pF, dann sind beide Werte in guter Übereinstimmung. Eine Abschätzung für die Randkapazität erhält man dadurch, daß man die Kapazitäten bei offenem und bei mit einem Material von bekanntem ϵ_r bedeckten Kondensatorspalt mißt.

Die Abkühlung auf Heliumtemperatur führte auf Grund der thermischen Ausdehnung des Kondensatormaterials zu einer Erniedrigung der Kapazität um 0,25 pF. Somit ergab sich eine Vakuumkapazität $C_0 = 24,6 \pm 0,1$ pF. Die Differenz der Kapazitäten zwischen mit Helium gefülltem und leerem Kondensator betrug $1,4 \pm 0,005$ pF. Daraus folgt mit dem Literaturwert $\epsilon_r = 1,057$ eine Vakuumkapazität von 24,56 pF, ebenfalls in Übereinstimmung mit dem obigen Wert.

Weiterhin war das Auflösungsvermögen der Kapazitätsmessung wichtig. Die Kapazitätsmeßbrücke 1615 A hat sechs Stellen. Durch Zuschalten eines 100 pF - Kondensators konnte die Brücke um eine Stelle erweitert werden. Die relative Meßgenauigkeit betrug damit $2 \cdot 10^{-5}$ pF. Dies entspricht einer Höhenstandsänderung des flüssigen Heliums von $0,4 \mu\text{m}$.

Die Meßfrequenz betrug 3kHz.

§ 7 Herstellung und Eigenschaften der verwendeten Proben

7.1. Herstellung der Proben

Es wurden vier verschiedene Proben angefertigt. Zwei Proben bestanden aus Pulver, Aluminiumoxyd und Ruß, die mit einem bestimmten Preßdruck in den Probenbehälter gefüllt wurden. Korngröße und Pressdruck der beiden Proben sind in der Tab. 7.1 angegeben.

Für die anderen beiden Proben wurde poröses Vycorglas verwendet, das von der Herstellerfirma in der Form von runden Stäben (Durchmesser: 1 cm) und Platten (Dicke: 1,2 cm) geliefert wird. Beide Sorten haben unterschiedliche Porendurchmesser.

Um das Vycorglas mechanisch verarbeiten zu können, mußten zuerst die Poren vollständig mit destilliertem Wasser gefüllt werden. Es konnte dann wie normales Glas behandelt werden. Zum Trocknen blieb das Glas zunächst einen Tag bei Raumtemperatur liegen und wurde dann in einem Ofen ausgeheizt, wobei die Temperatur langsam (15 grd pro Stunde) auf 140 °C erhöht wurde. Um sämtliche Verunreinigungen zu entfernen, wurde es schließlich noch für einige Stunden bei 600 °C ausgeheizt.

7.2. Freies Volumen und Porosität

Das freie Volumen V wurde bestimmt, indem die Probe mit flüssigem Stickstoff vollkondensiert wurde. Anschließend wurde die Probe wieder erwärmt und das Volumen V_{Gas} der ausströmenden Gasmenge gemessen. Das Volumen V_{Fl} des flüssigen Stickstoffs, das dem freien Probenvolumen entspricht, ergibt sich aus der Formel

$$V_{\text{Fl}} = \frac{M}{\rho_N \cdot V_M} V_{\text{Gas}} \frac{p_R \cdot 273}{760 \cdot T_R} \quad (7.1)$$

Hier ist $M = 28$ g das Molgewicht und $\rho_N = 0,81$ g/cm³ die Dichte von flüssigem Stickstoff, $V_M = 22,4 \cdot 10^3$ cm³ das Molvolumen von Gasen und p_R und T_R der Atmosphärendruck in Torr bzw. die Raumtemperatur in K. Porosität und freies Volumen der einzelnen Proben sind in Tab. 7.2 angegeben.

7.3. Porendurchmesser

Exakte Angaben über den Porendurchmesser sind nicht möglich, da erstens die Form der Poren sehr stark variiert, besonders bei den Pulverproben, und zweitens keine einheitliche Porengröße zu erwarten ist (s. [43]). Um dennoch Angaben über die Porengröße machen zu können, ist man gezwungen, für die Form der Poren ein bestimmtes Modell anzunehmen und den mittleren Porendurchmesser zu berechnen.

Meistens nimmt man an, daß die Poren die Form von langen, an den Enden offenen Kapillaren haben. Aus der Oberfläche O und dem Volumen V der Kapillaren ergibt sich der Kapillardurchmesser $d = 2r$ wegen $O = 2\pi rl$ und $V = r^2\pi l$, wobei l die Länge der Kapillaren bedeutet, aus der Formel

$$d = 2 \frac{2 \cdot V}{O} \quad . \quad (7.2)$$

Die Oberfläche wurde nach der sog. BET - Methode von Brunauer, Emmett und Teller gemessen.

7.4. BET - Messung

Die freie Oberfläche der porösen Probe ergibt sich aus der Bestimmung der Adsorptionsisothermen, z.B. von Stickstoff. Dazu wird bei der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff langsam Stickstoffgas in die Probe eingefüllt, das an der Oberfläche adsorbiert wird, und der Druckanstieg gemessen. Brunauer, Emmett und Teller geben folgende Formel an, die den Zusammenhang zwischen dem Druck p in der Probe und dem

Volumen V der kondensierten Gasmenge beschreibt:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \underbrace{\frac{1}{V_m c}}_i + \underbrace{\frac{c-1}{V_m c}}_s \frac{p}{p_0} . \quad (7.3)$$

p_0 ist hier der Atmosphärendruck, V_m das Volumen einer einmolekularen Schicht auf der Oberfläche und c ein Maß für die Adsorptionswärme [44,45]. Die eigentlich interessierende Größe ist V_m . Dazu trägt man den Ausdruck $p/V(p_0 - p)$ gegen p/p_0 auf. Dies ergibt eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt i und der Steigung s , die sich numerisch bestimmen lassen (s. Abb. 7.1). Das Volumen V_m ist dann

$$V_m = \frac{1}{s + i}$$

und daraus folgt schließlich die Oberfläche nach der Formel

$$O = \frac{V_m}{V_M} F_N L ,$$

wobei $V_M = 22,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^3$, $F_N = 16,2 \text{ Å}^2$ die Fläche eines Stickstoffmoleküls und $L = 6,023 \cdot 10^{23}$ die Loschmidt'sche Zahl ist.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode ist in den Dissertationen von Schmidt [38] und Lauter [43] zu finden.

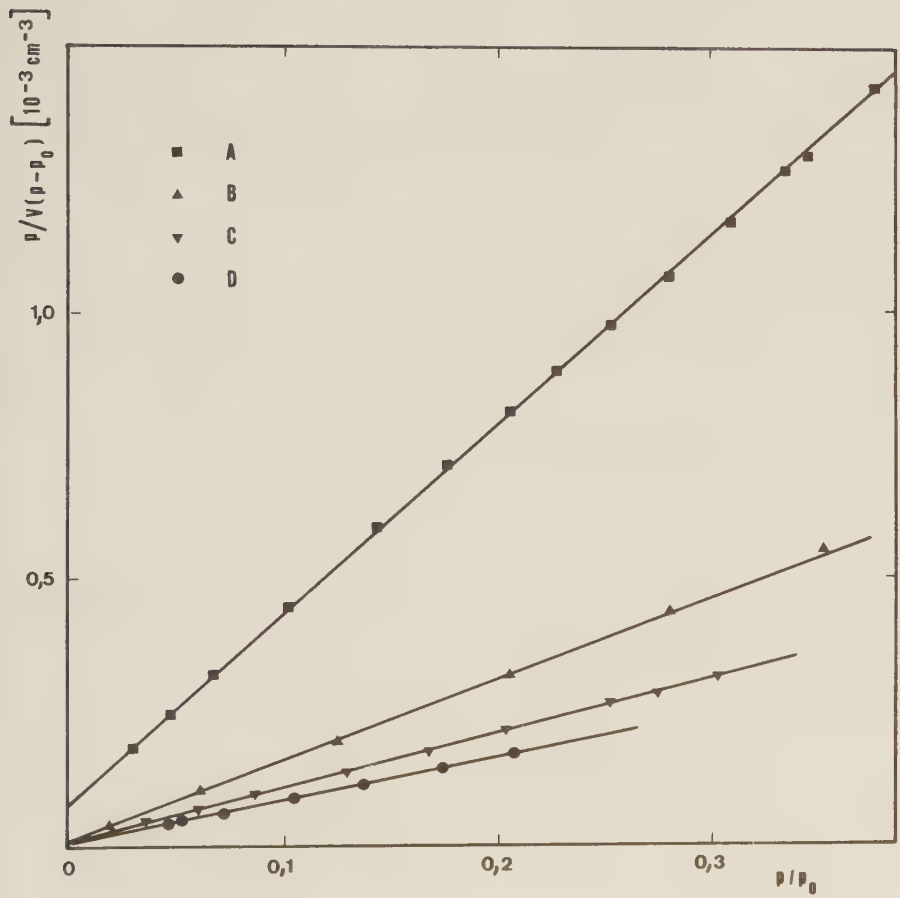


Abb. 7.1 Die BET - Geraden entsprechend der Gleichung (7.3).

7.5. Zusammenstellung der Probeneigenschaften

Tab. 7.1 Herstellung der Proben.

Probe	Material ⁺	Korngröße [μm]	Pressdruck [kp cm^{-2}]	Form
A	Al_2O_3	0,05	200	Pulver
B	Vycorglas	-	-	Platten
C	Vycorglas	-	-	Stäbe
D	Ruß	0,015	1600	Pulver

⁺ Linde Al_2O_3 stammt von der Union Carbide Corp., das Vycorglas (Code Nr. 7930) von Corning Glass Works und der Ruß (Farbruß Regent) von Degussa, Frankfurt.

Tab. 7.2 Eigenschaften der Proben (Ergebnisse der BET - Messungen).

Probe	Freies Volumen [cm^3]	Innere Oberfläche [10^7 cm^2]	Porosität	d_{BET} [Å]
A	15,34	1,21	0,74	500
B	9,39	2,88	0,30	130
C	8,02	4,31	0,31	75
D	7,67	5,45	0,51	55

§ 8 Die thermische Ausdehnung des freien Heliums

Zunächst wurde, um die Funktion des Meßaufbaus zu testen, die thermische Ausdehnung des freien Heliums gemessen. Dazu ist zu bemerken, daß es bei der Pyknometermethode nicht möglich ist, α_p , d.h. die thermische Ausdehnung bei konstantem Druck, zu messen, da das flüssige Helium unter seinem Dampfdruck steht, der sich mit der Temperatur ändert. Tatsächlich gemessen wird somit α_{svp} , die thermische Ausdehnung entlang der Dampfdruckkurve. Die thermische Ausdehnung bei konstantem Druck wird dann nach der Formel ¹⁾

$$\alpha_p = \alpha_{svp} + \beta_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{svp} \quad (8.1a)$$

mit

$$\beta_T = \frac{\gamma}{\varrho u_1^2} \quad (8.1b)$$

berechnet. β_T ist die isotherme Kompressibilität, γ das Verhältnis C_p/C_v , ϱ die Dichte, u_1 die Geschwindigkeit des ersten Schalls und $(\partial p/\partial T)_{svp}$ die Steigung der Dampfdruckkurve. Die Differenz $\alpha_p - \alpha_{svp}$ für die freie Flüssigkeit ist in der Abb. 8.1 dargestellt.

Da diese Korrektur nur gering ist und am grundsätzlichen Verhalten der thermischen Ausdehnung (Singularität bei T_λ , Abrundung und Verschiebung des Minimums in Kapillaren, s.u.) nichts ändert, außerdem die Korrekturgrößen für beschränkte Geometrien nur ungenügend bekannt sind, soll im Folgenden nur α_{svp} betrachtet werden.

Die Ergebnisse der Messung im freien Helium sind in der Abb. 8.2 als Funktion von $T_\lambda - T$ dargestellt. Man sieht deutlich, daß sich die thermische Ausdehnung in der Form

$$\alpha_{svp} = A \log_{10} (T_\lambda - T) + B \quad (8.2)$$

¹⁾ Die Formeln (8.1a) und (8.1b) werden im Anhang A abgeleitet.

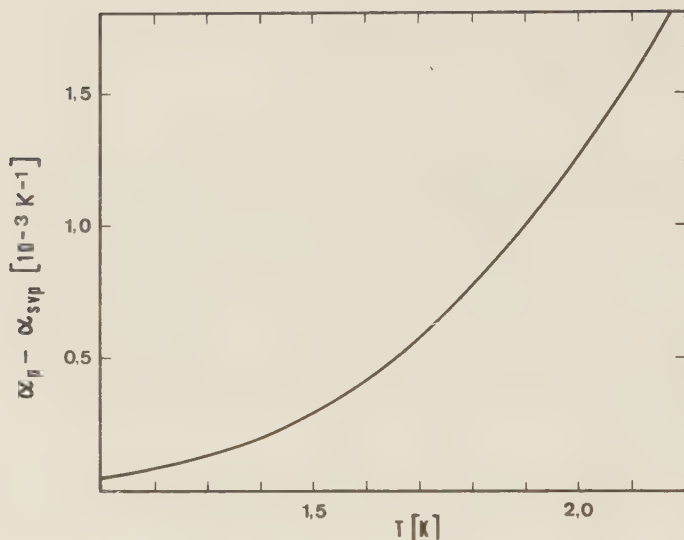


Abb. 8.1 Die Differenz zwischen der thermischen Ausdehnung α_p bei konstantem Druck und α_{svp} (gemessen entlang der Dampfdruckkurve) für das freie Helium.

darstellen läßt. Den Vergleich mit anderen Messungen zeigt die Abb. 8.3. Die Werte für die Konstanten A und B sind in der Tabelle 8.1 zusammengestellt.

In der Abb. 8.4 ist der untere Temperaturbereich vergrößert (im logarithmischen Maßstab) aufgezeichnet. Man stellt fest, daß sich die thermische Ausdehnung im Temperaturbereich von $T_\lambda = 2,172$ K bis etwa 1,9 K durch die Formel (8.2) beschreiben läßt.

Die Abb. 8.5 gibt schließlich die thermische Ausdehnung α_{svp} von verschiedenen Autoren in der Nähe ihrer Nullstelle wieder. Die Werte für die Nullstelle liegen bei 1,124 K [30], 1,140 K [24] und 1,172 K [27]. Da der für die vorliegenden Messungen verwendete Kryostat nur eine Temperatur von 1,15 K erreichte, konnte die Nullstelle nicht gemessen werden. Die bis 1,15 K gemessenen Werte stimmen am besten mit denen von

Harris-Lowe und Smee [30] überein. Für deren Werte ist auch noch die thermische Ausdehnung α_p eingezeichnet (durchgezogene Kurve). Die Nullstelle liegt hier bei 1,138 K. Sievers [46] hat die Nullstelle von α_p über die Kopplung von erstem und zweitem Schall bei thermischer Anregung gemessen und den Wert $1,124 \pm 0,005$ K erhalten. Auch dieser Wert stimmt am besten mit dem von Harris-Lowe und Smee überein.

Tab. 8.1 Werte für die Konstanten A und B der Gleichung (8.2) (s. [30]).

	$10^3 \cdot A$	$10^3 \cdot B$
Diese Arbeit	16,3	-0,3
Harris-Lowe, Smee [30]	14,35	-2,55
Atkins, Edwards [24]	15,27	0,32
Kerr, Taylor [27]	16,84	2,47
Chase u.a. [29]	21,0	10,0
Edwards [28]	14,5	-1,5

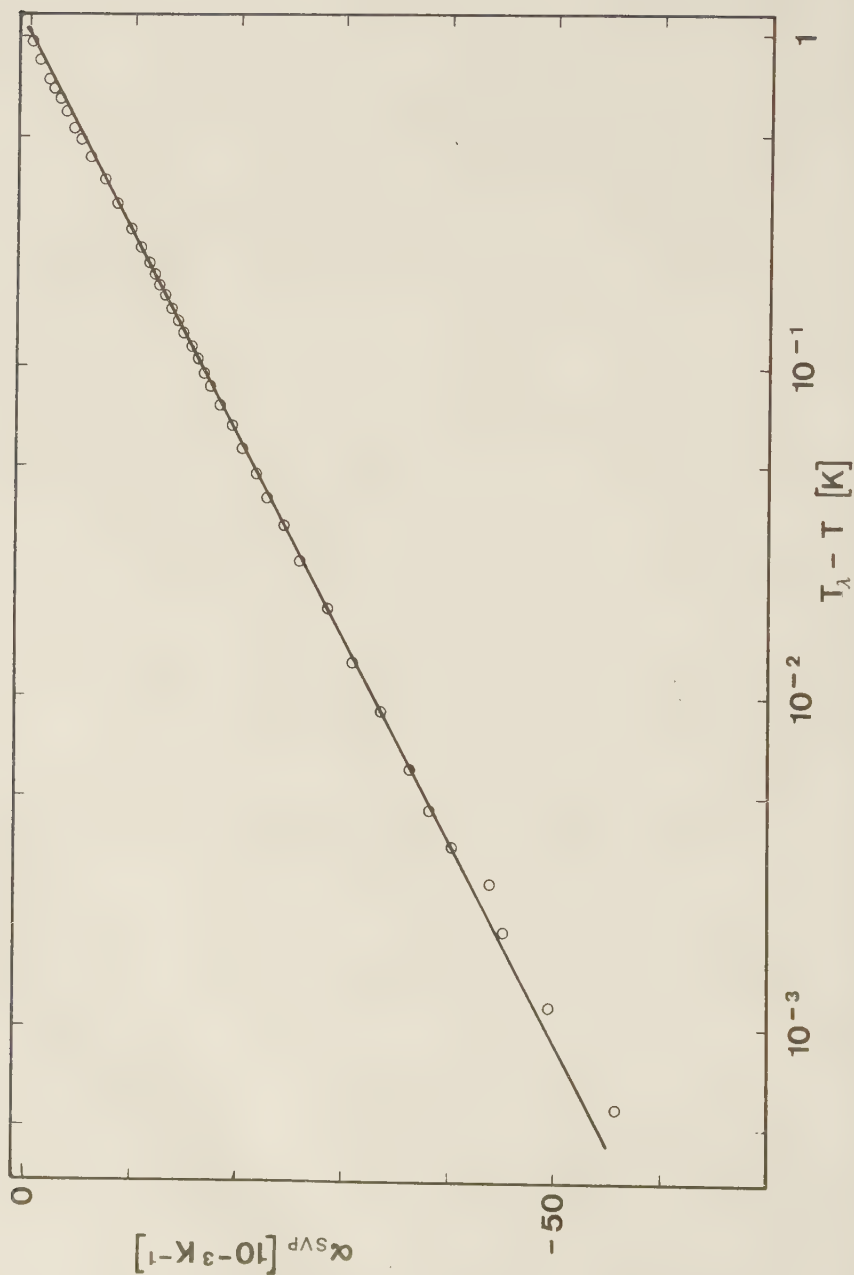


Abb. 8.2 Die thermische Ausdehnung α_{svp} , aufgetragen als Funktion von $T_\lambda - T$ im logarithmischen Maßstab.

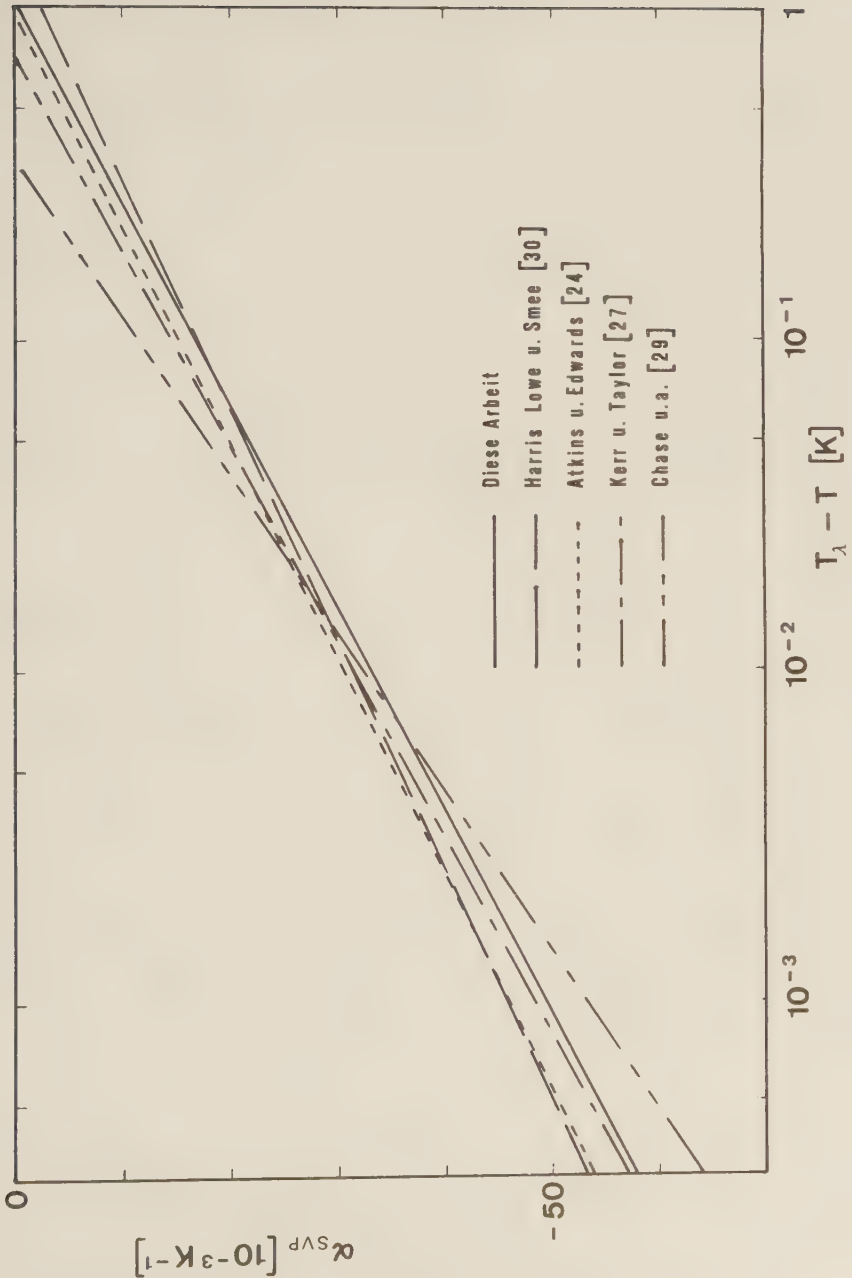


Abb. 8.3 Vergleich der Messung von α_{svp} in dieser Arbeit mit früheren Messungen.

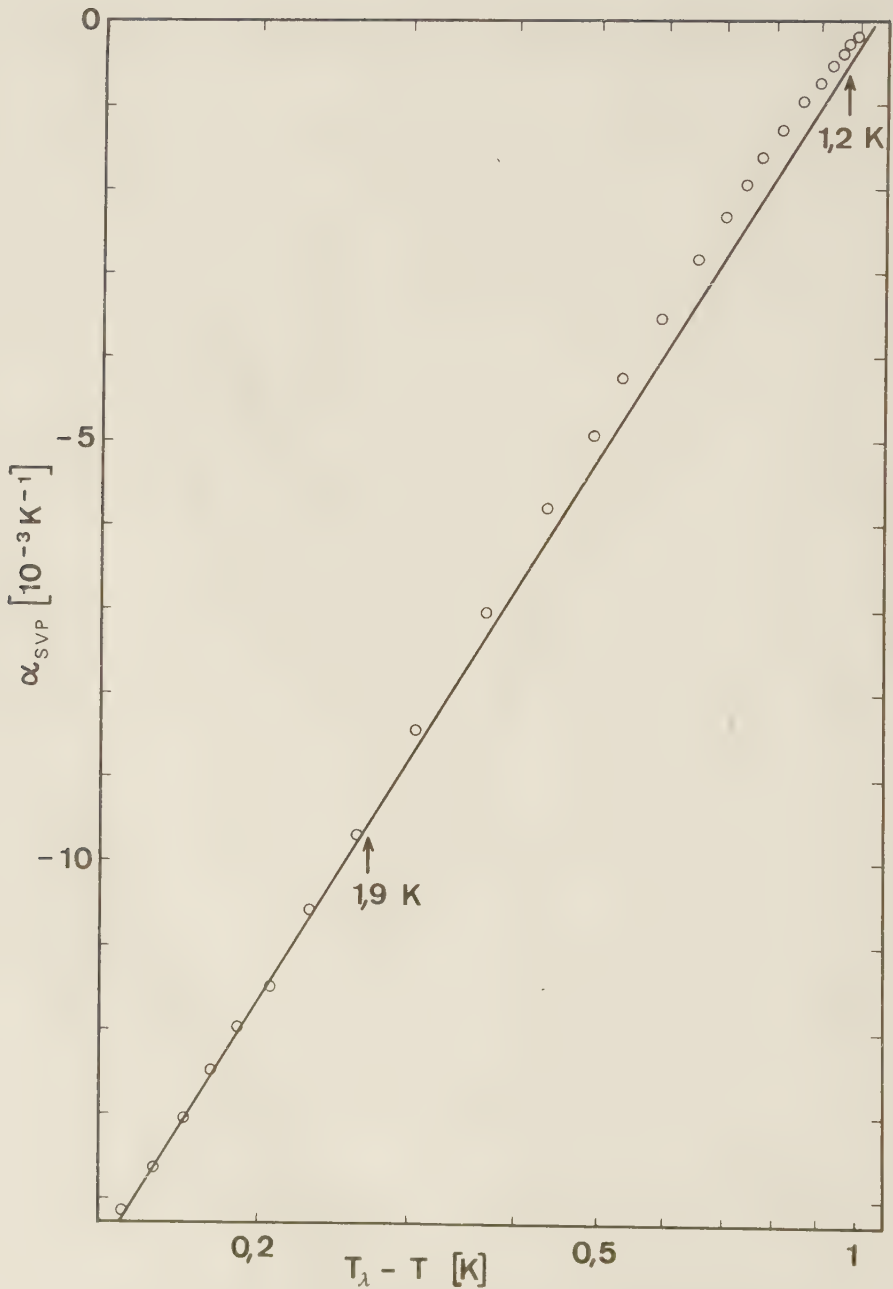


Abb. 8.4 Die thermische Ausdehnung zwischen 1,15 und 2,0 K als Funktion von $T_{\lambda} - T$.

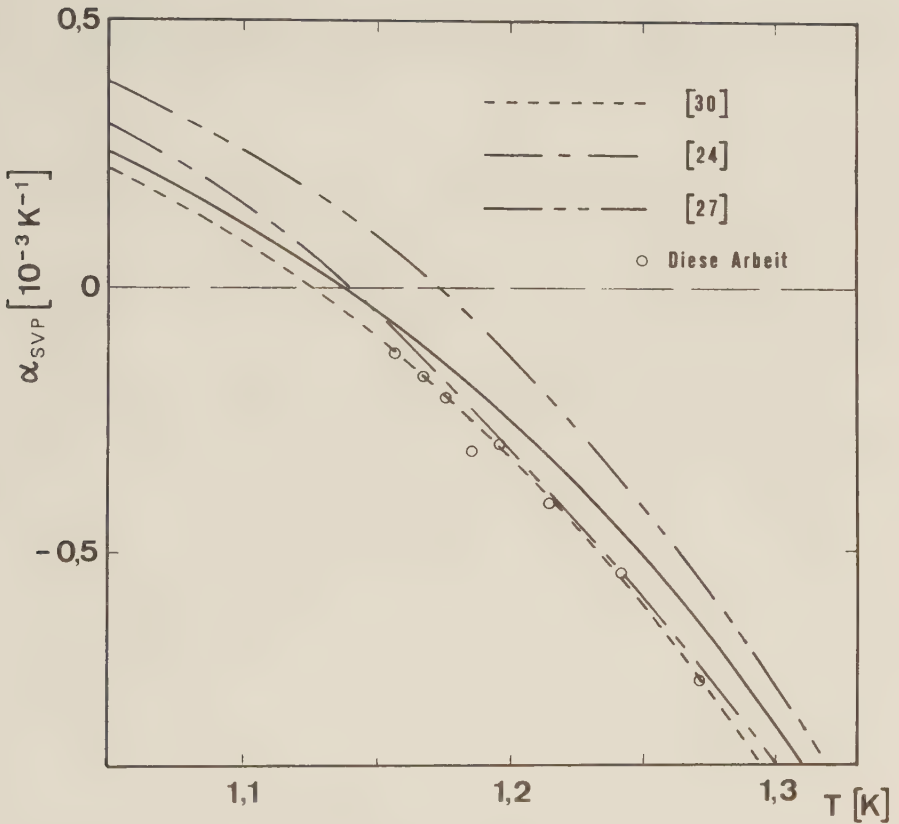


Abb. 8.5 Die Nullstelle der thermischen Ausdehnung α_{svp} (Harris-Lowe u. Smee [30], Atkins u. Edwards [24] und Kerr u. Taylor [27]). Die durchgezogene Kurve ist die thermische Ausdehnung α_p bei konstantem Druck aus [30].

§ 9 Die thermische Ausdehnung von Helium in beschränkten Geometrien

Die thermische Ausdehnung α_{svp} von Helium in den vier verschiedenen Proben ist in der Abb. 9.1 (Probe A) und der Abb. 9.2 (Proben B, C und D) dargestellt. Dazu ist zum Vergleich jeweils die thermische Ausdehnung der freien Flüssigkeit (bulk helium) eingezeichnet.

Es sind zwei Bereiche von Interesse. Im unteren Temperaturbereich nimmt die thermische Ausdehnung mit kleiner werdendem Porendurchmesser betragsmäßig stark zu. Diese Zunahme ist wesentlich stärker ausgeprägt als bei der spezifischen Wärme (s. z.B. [12]). Diese Tatsache kann man verstehen, wenn man annimmt, daß der Phononenanteil in engen Kapillaren kleiner, der Rotonenanteil dagegen größer wird (s. §§ 16 und 17). Während sich bei der spezifischen Wärme, wo beide Anteile positiv sind, diese Verschiebungen teilweise aufheben, wirken sie bei der thermischen Ausdehnung beide in gleicher (negativer) Richtung. Dies hat auch zur Folge, daß die Nullstelle der thermischen Ausdehnung zu tieferen Temperaturen hin verschoben wird.

Die Änderungen in der Nähe des λ -Punktes entsprechen vollständig denen der spezifischen Wärme. Anstelle der Singularität tritt ein abgerundetes Minimum auf, das sich mit kleiner werdendem Porendurchmesser zu tieferen Temperaturen hin verschiebt und dabei immer stärker abflacht (vgl. Abb. 2.1). Für die Temperatur T_m , bei der die thermische Ausdehnung ihr Minimum annimmt, ergaben sich die folgenden Werte:

Probe A	2,161 K
" B	2,115 K
" C	1,975 K
" D	1,915 K .

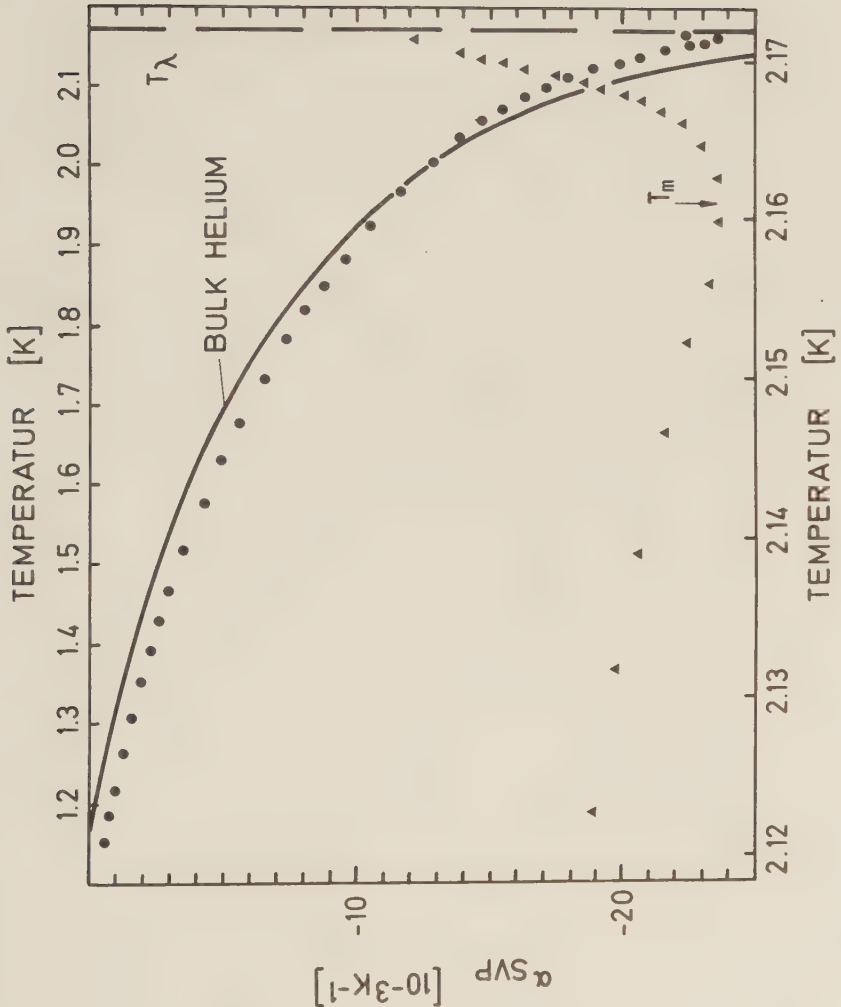


Abb. 9.1 Die thermische Ausdehnung des Heliums in der Probe A. Die Punkte beziehen sich auf die obere Skala. Auf der unteren Skala ist der Temperaturbereich des Minimums gedehnt aufgezeichnet (Dreiecke). Zum Vergleich ist die thermische Ausdehnung des freien Heliums eingezeichnet (durchgezogene Kurve).

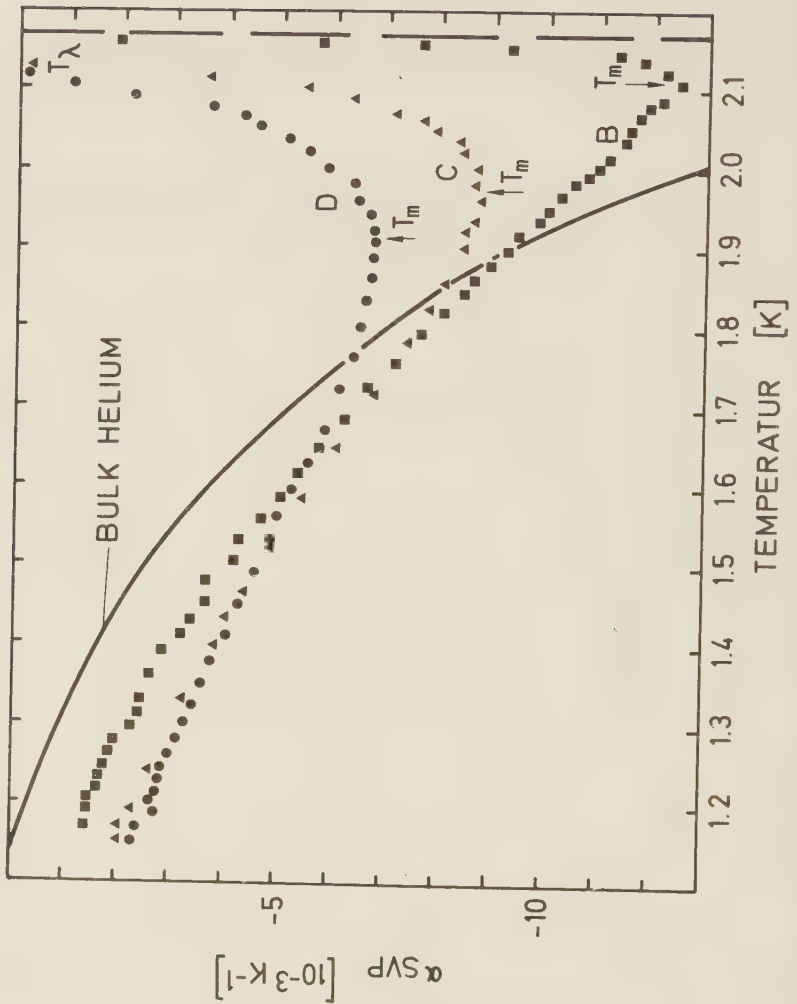


Abb. 9.2 Die thermische Ausdehnung des Heliums in den Proben B (Rechtecke), C (Dreiecke) und D (Punkte). Zum Vergleich ist die thermische Ausdehnung des freien Heliums eingezeichnet (durchgezogene Kurve).

In den nächsten drei Kapiteln wird das Verhalten der thermischen Ausdehnung von Helium eingehender diskutiert. Zunächst wird in Kap. III der Einfluß der van der Waals - Kräfte behandelt. Dabei zeigt sich, daß die Dichte und der lokale Druck in der Nähe einer festen Wand stark zunehmen und dadurch auch das Verhalten der thermischen Ausdehnung verändern.

Die Effekte, die durch die beschränkte Geometrie bedingt sind, werden für den oberen und unteren Temperaturbereich getrennt abgehandelt. Während für die Betrachtung in der Nähe des Phasenüberganges die Skalentheorie herangezogen wird (Kap. IV), läßt sich der tiefere Temperaturbereich durch das Landau'sche Anregungsspektrum beschreiben (Kap. V).

.

III. DER EINFLUSS DER VAN DER WAALS - KRÄFTE

§ 10 Berechnung des van der Waals - Potentials und des Druckprofils in den Kapillaren

Die Anwesenheit einer festen Wand verursacht auf Grund der van der Waals - Kräfte eine lokale Änderung der potentiellen Energie des Heliums [47,48]. Das chemische Potential nimmt dann die Form $\mu = \mu_0(p, T) + u(x)$ an, wobei $\mu_0(p, T)$ das chemische Potential ohne zusätzliches Feld und $u(x)$ das van der Waals - Potential bedeuten. x ist der Abstand von der Wand. Da das chemische Potential im Gleichgewicht ebenso wie die Temperatur unabhängig vom Ort konstant sein muß, erhält man die Gleichung

$$\mu_0(p(x), T) + u(x) = \text{const.} \quad (10.1)$$

Wegen der thermodynamischen Beziehung $(\partial \mu_0 / \partial p)_T = 1/g$ kann man μ_0 auf die Form

$$\mu_0(p(x), T) = \int_{p_0}^{p(x)} \frac{\partial \mu_0}{\partial p} dp = \int_{p_0}^{p(x)} \frac{dp}{g}$$

bringen. Setzt man $p_0 = p(\infty)$, wobei $p(\infty)$ der Dampfdruck ist, und beachtet, daß $u(\infty) = 0$ ist, ergibt die Gleichung (10.1) folgende Beziehung zwischen Druck und van der Waals - Potential:

$$\int_{p_0}^{p(x)} \frac{dp}{g} = -u(x) \quad (10.2)$$

Die Dichte g läßt sich mit ausreichender Genauigkeit als

lineare Funktion von p darstellen:

$$\varphi = \varphi_0 + a(p - p_0).$$

Mit $a = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3} \text{ bar}^{-1}$ beträgt der Fehler zwischen berechneten und gemessenen Werten von φ weniger als $\pm 2\%$. Damit läßt sich das Integral auf einfache Art lösen:

$$\int_{p_0}^{p(x)} \frac{dp}{\varphi_0 + a(p - p_0)} = \frac{1}{a} \ln \frac{\varphi_0 + a(p(x) - p_0)}{\varphi_0}. \quad (10.3)$$

Man erhält schließlich den Druck in Abhängigkeit von dem Potential $u(x)$:

$$p(x) - p_0 = \frac{\varphi_0}{a} (e^{a \cdot u(x)} - 1). \quad (10.4)$$

Das van der Waals - Potential wird im Anhang B für ebene Platten und für (unendlich) lange, runde Kapillaren berechnet. Die Formeln lauten für

a) Platten:

$$u_p(x) = -\frac{\alpha}{R^3} \left[\left(1 - \frac{x}{R}\right)^{-3} + \left(1 + \frac{x}{R}\right)^{-3} \right] \quad (10.5)$$

b) Kapillaren:

$$u_K(r) = -\frac{3\pi}{2} \frac{\alpha}{R^3} F\left(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}; 1; \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (10.6)$$

R ist hier der halbe Plattenabstand bzw. der Halbe Kapillarendurchmesser, $F(3/2, 5/2; 1; r^2/R^2)$ eine hypergeometrische Funktion. α ist eine Konstante, die von dem Wandmaterial abhängt. Werte für α werden in den Arbeiten [49 - 52] für verschiedene Wandmaterialien angegeben.

In der vorliegenden Arbeit wurde davon ausgegangen, daß sich die Poren im Pulver bzw. Vycorglas näherungsweise wie lange Kapillaren verhalten. Für das Potential $u(x)$ in der Formel (10.4) ist deshalb der Ausdruck (10.6) einzusetzen. Man erhält damit den Druck in Abhängigkeit vom Wandabstand. In der Abb. 10.1 ist das Querschnittsprofil des Druckes für eine Kapillare mit dem Radius $R = 50 \text{ \AA}$ dargestellt. Man sieht,

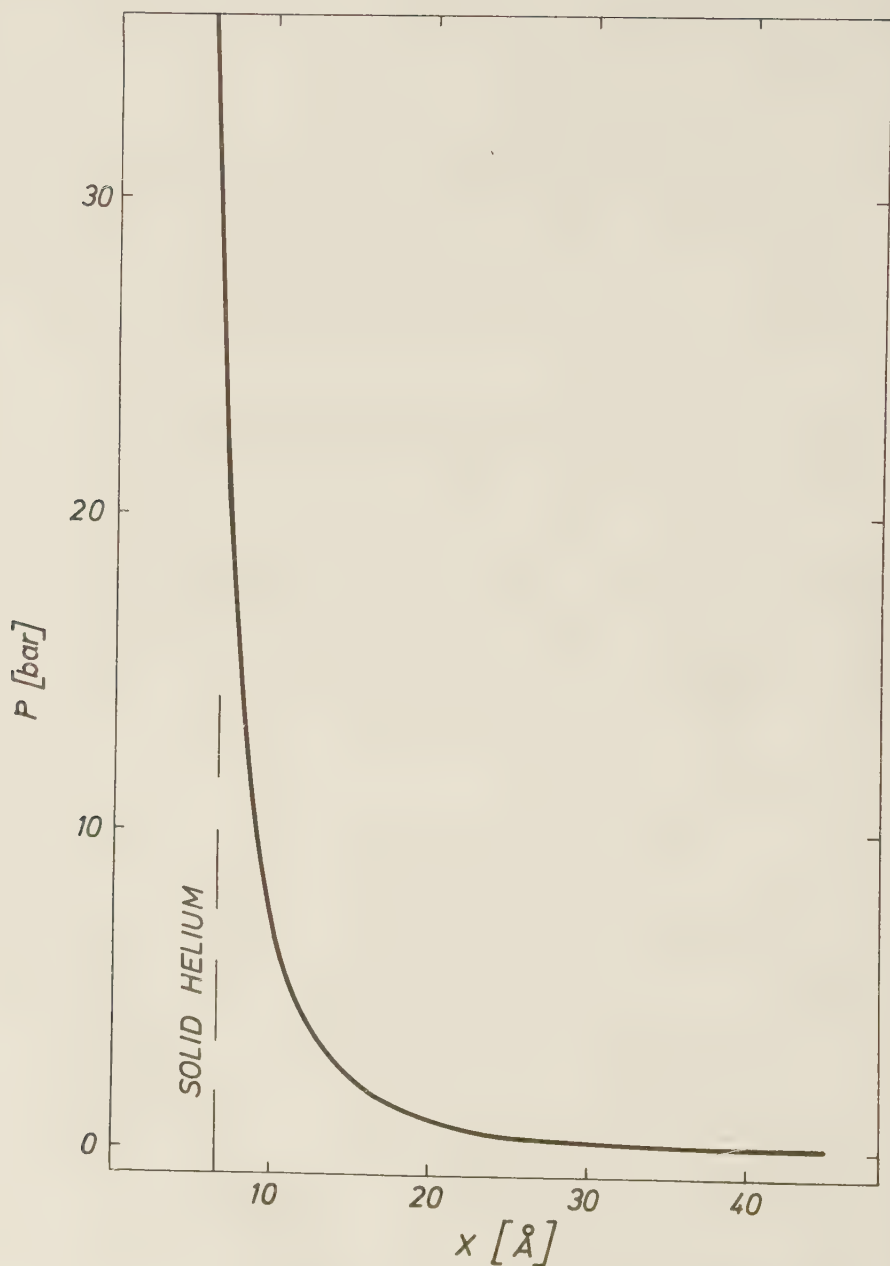


Abb. 10.1 Der Druck in Abhängigkeit vom Wandabstand x für eine zylindrische Kapillare mit dem Radius $R = 50$ Å.

daß der Druck in der Nähe der Wand sehr steil ansteigt. Bei einem Wandabstand von $6,6 \text{ \AA}$ erreicht er 25 bar. Dies entspricht dem Druck, bei dem Helium unterhalb von $1,5 \text{ K}$ fest wird. Bei höheren Temperaturen sind zwar höhere Drücke notwendig, aber wegen des steilen Anstiegs ändert sich dieser Abstand nur wenig. Man kann daraus schließen, daß die ersten beiden Atomlagen an der Wand aus festem Helium bestehen. Danach beginnt die flüssige Phase, wobei der Druck von der Wand zur Mitte hin abnimmt [53].

Die Grundüberlegung in diesem Abschnitt war die, daß man selbst bei Abständen von wenigen Atomlagen thermodynamische Beziehungen anwenden kann. Bedenkt man die Tatsache, daß bereits innerhalb einer einzigen Atomlage der Druck auf weniger als die Hälfte abfällt (s. Abb. 10.1), dann erscheint diese Betrachtungsweise zunächst etwas bedenklich. Neben anderen hatten jedoch Östereich und Stenschke [53] mit Hilfe der Gleichung (10.2) das Dichteprofil in Helium berechnet und fanden eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten [47]. Auch in den folgenden Kapiteln wird sich zeigen, daß die Überlegungen aus diesem Abschnitt das Verhalten des Heliums in engen Kapillaren teilweise erklären können.

Im Folgenden erweist es sich als zweckmäßig, Variable, die näherungsweise linear vom Druck abhängen, nicht über den Querschnitt zu integrieren, sondern den mittleren Druck $\bar{p}$ in den Kapillaren zu berechnen und dann den Wert der Variablen bei diesem Druck einzusetzen. Der mittlere Druck ist

$$\bar{p} = \frac{2}{R_s^2} \int_0^{R_s} p(r) r \, dr \quad (10.7)$$

wobei R_s den Radius abzüglich der festen Randschicht bedeutet. Setzt man in (10.7) die Form (10.4) mit (10.6) ein, dann erhält man für die Proben die folgenden mittleren Drücke (in bar): 0,66 (A), 2,36 (B), 5,3 (C) und 8,3 (D).

§ 11 Berechnung der über den Kapillarenquerschnitt gemittelten thermischen Ausdehnung

In der Abb. 11.1 ist die thermische Ausdehnung α_p des freien Heliums bei verschiedenen Drücken aufgezeichnet. Man sieht, wie sich die Singularität bei zunehmendem Druck zu tieferen Temperaturen verschiebt und im unteren Temperaturbereich der Betrag der thermischen Ausdehnung zunimmt. Geht man davon aus, daß sich der Druck in den Kapillaren über den Querschnitt ändert und sieht man von der atomaren Struktur ab, dann erwartet man bei der über den Querschnitt gemittelten thermischen Ausdehnung eine Verschmierung bzw. Abrundung der Minima, ähnlich den in den Proben gemessenen Kurven.

Zur Berechnung der mittleren thermischen Ausdehnung α_p wurde $\alpha_p = \alpha_p(p(r), T)$ als ortsabhängig angenommen und für $\alpha_p(p, T)$ die Werte der freien Flüssigkeit eingesetzt. Die thermische Ausdehnung der festen Schicht wurde vernachlässigt, was auf Grund des hohen Druckes in dieser Schicht erlaubt ist.

Die Ergebnisse dieser Rechnung sind für einige Kapillardurchmesser in der Abb. 11.2 gezeigt. Man stellt fest, daß die berechneten Kurven zwar qualitativ das gleiche Verhalten zeigen wie die gemessenen Werte, es gibt allerdings keine quantitative Übereinstimmung. Das bedeutet, daß das Verhalten der thermischen Ausdehnung in beschränkten Geometrien nicht allein durch das Vorhandensein der van der Waals - Kräfte erklärt werden kann, sondern daß auch Geometrieeffekte eine wesentliche Rolle spielen.

In den nächsten beiden Kapiteln soll untersucht werden, welcher Art diese Effekte sind.

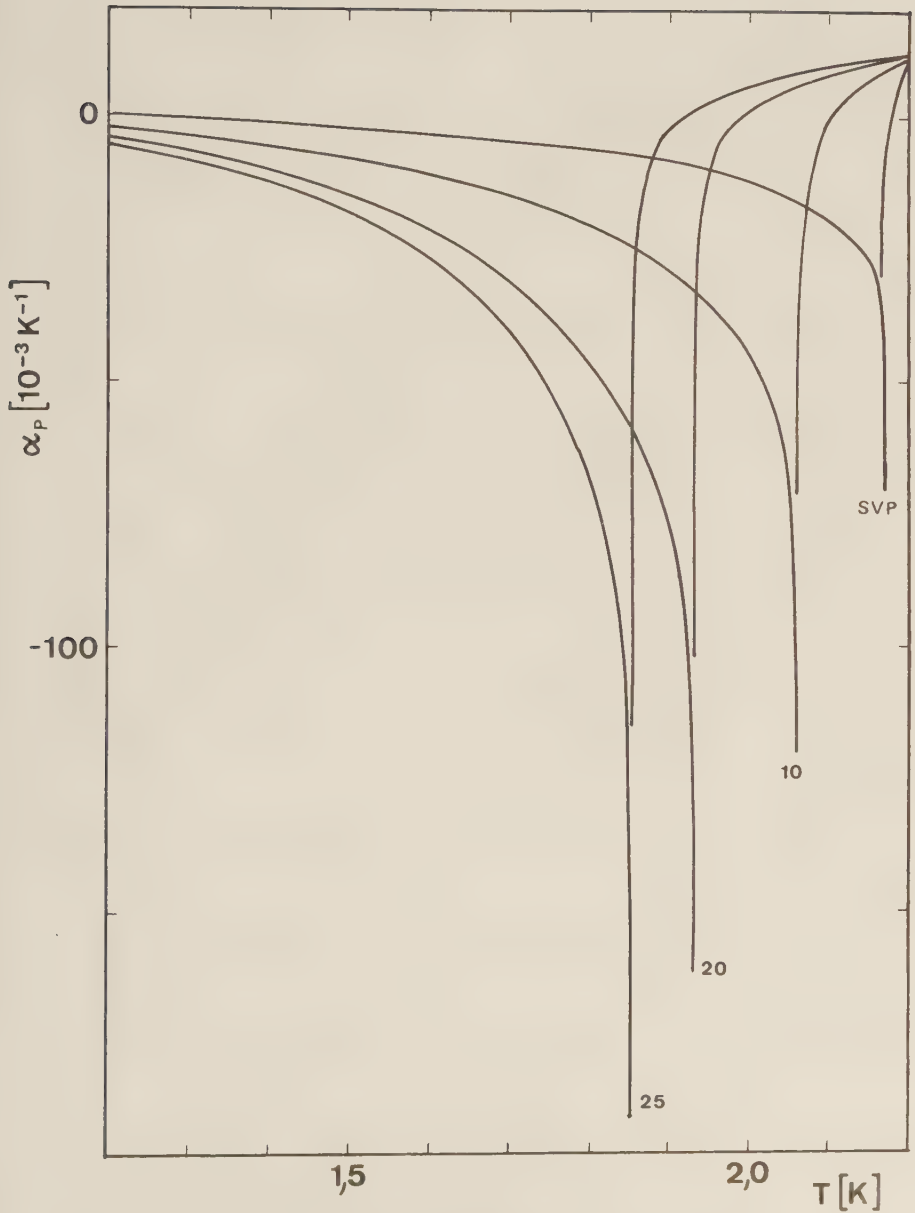


Abb. 11.1 Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung α_p bei verschiedenen Drücken (aus [32]). (Die Ziffern geben den Druck in bar an).

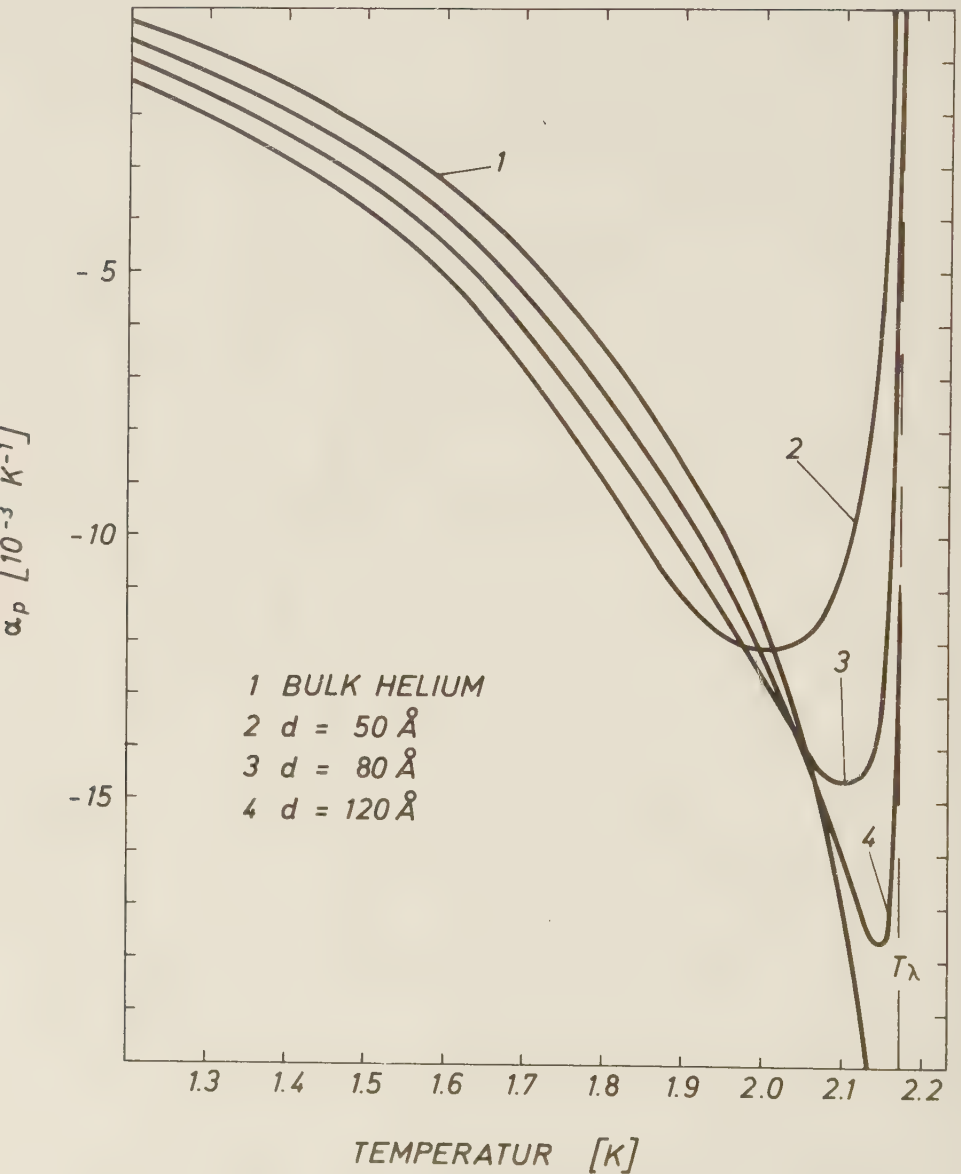


Abb. 11.2 Die mit Hilfe der Druckverteilung über den Querschnitt gemittelte thermische Ausdehnung α_p für verschiedene Kapillardurchmesser.

IV. ÜBERPRÜFUNG DER SKALENTHEORIE IN BESCHRÄNKTEN GEOMETRIEN

§ 12 Vergleich der kritischen Exponenten aus Messungen der spezifischen Wärme und der thermischen Ausdehnung

Fisher [18,19] nimmt an, daß das singuläre Verhalten in beschränkten Geometrien von der Kohärenzlänge ξ der kritischen Fluktuationen und dem Verhältnis d/ξ abhängt, wobei d der kleinste Abstand gegenüberliegender Wände in der Probe ist. Man kann dieses singuläre Verhalten näherungsweise durch die folgende Form der freien Enthalpie beschreiben:

$$G(T, d) = \xi^{-\gamma} f(d/\xi) + G_0(T) . \quad (12.1)$$

Für den Exponenten γ ergibt sich der Ausdruck

$$\gamma = \frac{2 - \alpha}{\nu} . \quad (12.2)$$

Hier ist α der kritische Exponent der spezifischen Wärme:

$$C_p \sim \varepsilon^{-\alpha} \quad (12.3)$$

und ν der Exponent der Kohärenzlänge der kritischen Fluktuationen:

$$\xi \sim \varepsilon^{-\nu} \quad (12.4)$$

wobei

$$\varepsilon = |T/T_c - 1| \quad (12.5)$$

ist. T_c ist die kritische Temperatur.

$G_0(T)$ ist eine reguläre Funktion.

Fisher folgerte, daß für die spezifische Wärme, die in einem freien Medium ($d = \infty$) bei T_c ein scharfes Maximum hat, in beschränkten Geometrien, d.h. bei endlichem d , eine Verschiebung des Maximums zu tieferen Temperaturen und eine Abrundung erfolgt. Für dieses Verhalten lassen sich folgende Gesetze ableiten (s. Anhang C):

$$\varepsilon_m = a d^{-\lambda} \quad (12.6)$$

$$\delta \varepsilon_m = b d^{-\vartheta} \quad (12.7)$$

$$C_m = -A \vartheta \ln d + \text{const.} \quad (12.8)$$

Hier ist $\varepsilon_m = |T_m/T_c - 1|$, wobei T_m die Temperatur des Maximums ist. C_m ist der Wert der spezifischen Wärme an der Stelle T_m und $\delta \varepsilon_m$ gibt ein Maß für die Abrundung an. λ und ϑ sind charakteristische Exponenten, wobei λ die Verschiebung des Maximums und ϑ die Abrundung beschreibt. Die Gleichung (12.8) gilt dann, wenn sich die spezifische Wärme im freien Medium wie

$$C_p = A \ln \varepsilon + \text{const.}$$

verhält. Zwischen den Exponenten λ , ϑ und ν besteht der Zusammenhang

$$\lambda = \frac{1}{\nu} \quad (12.9)$$

$$\vartheta = \frac{1}{\nu} . \quad (12.10)$$

Chen und Gasparini [20] folgern auch noch die universelle Beziehung

$$[C_p(\varepsilon, d) - C_p(\varepsilon, \infty)] \varepsilon^\infty = h(d^\vartheta \varepsilon) , \quad (12.11)$$

wobei h die Funktion f aus Gleichung (12.1) und ihre Ableitungen enthält. Chen und Gasparini hatten versucht, durch Messung der spezifischen Wärme von Helium ($T_c = T_\lambda$) die obigen Gesetze zu überprüfen. Sie erhielten die folgenden Werte:

$$\lambda = 1,78 \pm 0,04 \quad \text{aus (12.6)}$$

$$\vartheta = 1,672 \pm 0,02 \quad \text{aus (12.8)}$$

$$\vartheta = 1,85 \pm 0,05 \quad \text{aus (12.11)} .$$

Da der Kehrwert des kritischen Exponenten

$$1/\nu = 1,48 \pm 0,02 \quad (12.12)$$

ist, sind diese Werte im Widerspruch zu den Gleichungen (12.9) und (12.10).

Die gleichen Überlegungen wie für die spezifische Wärme lassen sich auch auf die thermische Ausdehnung anwenden (s. Anhang C). Die Gleichungen (12.8) und (12.11) erhalten dann die Form

$$\alpha_m = -A \vartheta \ln d + \text{const.} \quad (12.13)$$

und

$$[\alpha_p(\varepsilon, d) - \alpha_p(\varepsilon, \infty)] \varepsilon^\infty = g(d^\vartheta \varepsilon) . \quad (12.14)$$

α_m ist der Wert des Minimums der thermischen Ausdehnung. g enthält wieder die Funktion f und entsprechende Ableitungen. Die vorliegenden Messungen der thermischen Ausdehnung liefern die Werte:

$$\lambda = 1,57 \pm 0,1 \quad \text{aus (12.6)}$$

$$\vartheta = 1,06 \pm 0,1 \quad \text{aus (12.13)}$$

$$\vartheta = 1,19 \pm 0,1 \quad \text{aus (12.14)} .$$

Der Wert λ liegt etwas zu hoch, stimmt aber innerhalb der Fehlergrenzen mit $1/\nu$ überein. Die beiden Werte für ϑ jedoch widersprechen ebenfalls der Gleichung (12.10). Sie sind aber, im Gegensatz zu den Daten von Chen und Gasparini, zu niedrig.

Im folgenden Abschnitt wird versucht, diese Widersprüche zu klären.

§ 13 Skalenverhalten unter Berücksichtigung der geänderten Dichte- bzw. Druckverhältnisse in den Kapillaren

Bei der Ableitung der in § 12 angegebenen Beziehungen wurde vorausgesetzt, daß sich der reguläre Term α_0 , der von G_0 abhängt, in den Kapillaren im Vergleich zur freien Flüssigkeit nicht ändert. Dies ist jedoch nur dann der Fall, wenn entweder dieser Teil nicht druckabhängig ist, was sicher nicht stimmt, oder wenn die Druckverhältnisse in den Kapillaren die gleichen sind wie in der freien Flüssigkeit.

In Kap. III wurde gezeigt, daß aufgrund der van der Waals - Kräfte der mittlere Druck in engen Kapillaren zunimmt. Außerdem bildet sich an den Wänden eine feste Schicht, die gesondert betrachtet werden muß. Bezieht man diese Druckänderung in die Behandlung der Skalengesetze mit ein, dann sind die Gleichungen (12.13) und (12.14) durch die folgenden Gleichungen zu ersetzen (s. Anhang C):

$$\alpha_m - \alpha_0(\bar{p}, T_m) = -A \vartheta \ln d + \text{const.} \quad (13.1)$$

und

$$[\alpha_p(\varepsilon, d) - \alpha_p(\varepsilon, \infty) - \tilde{\alpha}_0] \varepsilon^{-\alpha} = g(d^\vartheta \varepsilon) \quad (13.2a)$$

mit

$$\tilde{\alpha}_0 = \alpha_0(\bar{p}, T) - \alpha_0(p_{\text{svp}}, T) . \quad (13.2b)$$

$\bar{p}$ ist hier der mittlere Druck in der Kapillare und T_m die Temperatur am Minimum der thermischen Ausdehnung. Die Dicke der festen Schicht ist beim Kapillardurchmesser zu berücksichtigen.

Einige Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung des regulären Anteils $\alpha_0(p, T)$, da in dem betrachteten Temperaturbereich nur die gesamte thermische Ausdehnung bekannt ist. Betrachtet man jedoch den charakteristischen Verlauf der thermischen

Ausdehnung von Helium (s. Abb. 3.1), dann liegt es nahe, α_p in zwei Komponenten aufzuspalten:

$$\alpha_p = \alpha_+ + \alpha_- . \quad (13.3)$$

Der positive Anteil α_+ verhält sich wie bei einer gewöhnlichen Flüssigkeit. Diesem überlagert ist der negative Anteil α_- , der für das singuläre Verhalten verantwortlich ist und oberhalb von T_λ verschwindet. (Bei tiefen Temperaturen entsprechen α_+ und α_- dem Phononen- bzw. Rotonenanteil zur thermischen Ausdehnung (s. § 14)). α_0 enthält somit zwei Anteile, nämlich α_+ und einen regulären Anteil von α_- . Macht man weiterhin die Annahme, daß der positive Anteil von den kritischen Fluktuationen nur wenig beeinflusst wird, dann erhält man diesen Anteil durch Extrapolation der thermischen Ausdehnung von Helium oberhalb von T_λ nach 0 K (s. Anhang C3) und kann aus der Druckabhängigkeit von α_p oberhalb von T_λ auf die Druckabhängigkeit von α_+ schließen.

Wendet man nun die Gleichungen (13.1) und (13.2) auf den negativen Anteil $\alpha_- = \alpha_p - \alpha_+(p)$, wobei für $\bar{p}$ der in Kap. III für die einzelnen Proben berechnete mittlere Druck eingesetzt wird, an und vernachlässigt die Druckabhängigkeit des regulären Anteils von α_- , dann erhält man den folgenden Wert für den kritischen Exponenten φ (s. Abb. 3.1):

$$\varphi = 1,49 \pm 0,1 \quad \text{aus (13.1).}$$

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Theorie ($\varphi = 1/\nu = 1,48$).

Zur Bestimmung von λ ist die Verkleinerung des Kapillardurchmessers infolge der festen Randschicht zu berücksichtigen. Man erhält (s. Abb. 3.2):

$$\lambda = 1,44 \pm 0,1 \quad \text{aus (12.6).}$$

λ liegt etwas niedrig, stimmt aber innerhalb der Fehlergrenzen mit der Gleichung (12.9) überein.

Eine Verbesserung des Wertes für λ könnte die folgende Überlegung bringen: Bei der Bestimmung von ϵ_m wurde als Bezugstemperatur T_λ der Wert der freien Flüssigkeit eingesetzt.

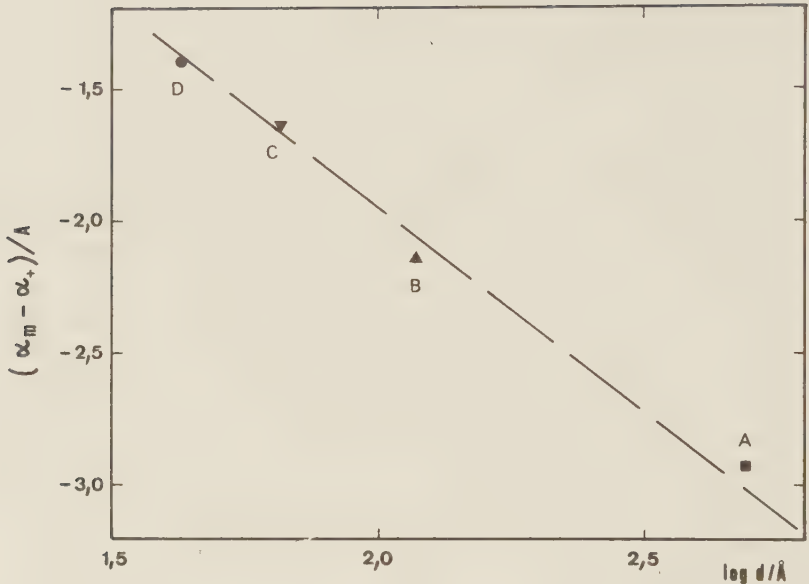


Abb. 3.1 Der Minimalwert der thermischen Ausdehnung α_m abzüglich des (positiven) regulären Anteils in Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser (s. Gleichung (13.1)). Die Buchstaben kennzeichnen die einzelnen Proben.

Andererseits hängt aber T_λ selbst vom Druck ab (s. Abbildung 11.1). Ersetzt man $T_\lambda(p_{\text{sVP}})$ durch $T(\bar{p})$, dann ergibt dies den Wert $\lambda = 1,62$, d.h. λ wird größer. Allerdings ist diese Rechnung zu sehr vereinfachend, da man wegen der Druckverteilung innerhalb der Kapillaren von einem im gesamten Querschnitt definierten T_λ nicht mehr sprechen kann. Dieses Problem verlangt jedoch eine umfangreichere theoretische Behandlung, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Da aber der Druck mit zunehmendem Wandabstand sehr schnell auf den Wert der freien Flüssigkeit abfällt, ist es durchaus sinnvoll, T_λ näherungsweise durch $T_\lambda(p_{\text{sVP}})$ auszudrücken.

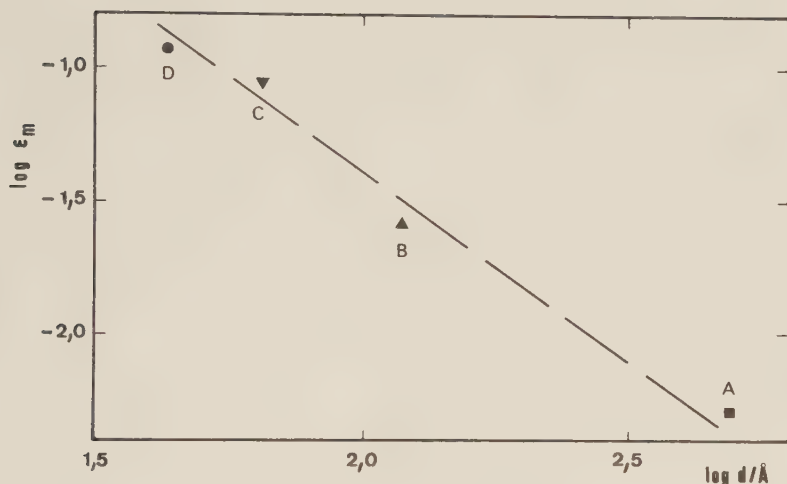


Abb. 13.2 Die Abhängigkeit der Verschiebung des Minimums ϵ_m vom Kapillardurchmesser (s. Gleichung (12.6)). Die Buchstaben kennzeichnen die einzelnen Proben.

Die Meßpunkte entsprechend der Gleichung (13.2) sind in der Abb. 13.3 aufgetragen. Es wurde $\alpha = -0,026$ gesetzt (s. § 3). Damit sich die Kurven der einzelnen Proben überdecken, mußte

$$\delta = 1,45 \pm 0,1 \quad (\text{aus (13.2)})$$

gesetzt werden. Dies ist in Übereinstimmung mit der Gleichung (12.10). Die Streuung ist zum Teil durch die Ungenauigkeit bei der Bestimmung von α_+ zu erklären, könnte aber zum Teil auch durch die Druckabhängigkeit von T_λ bedingt sein.

Schließlich kann man noch die Gleichung (12.6) in (13.2a) einsetzen und erhält

$$[\alpha_p(\epsilon_m, d) - \alpha_p(\epsilon_m, \infty) - \tilde{\alpha}_0] \epsilon_m^\alpha = \text{const.} \quad (13.4)$$

Die Punkte, die durch (12.6) festgelegt sind, sind in der Abb. 13.3 eingekreist. Innerhalb der oben beschriebenen

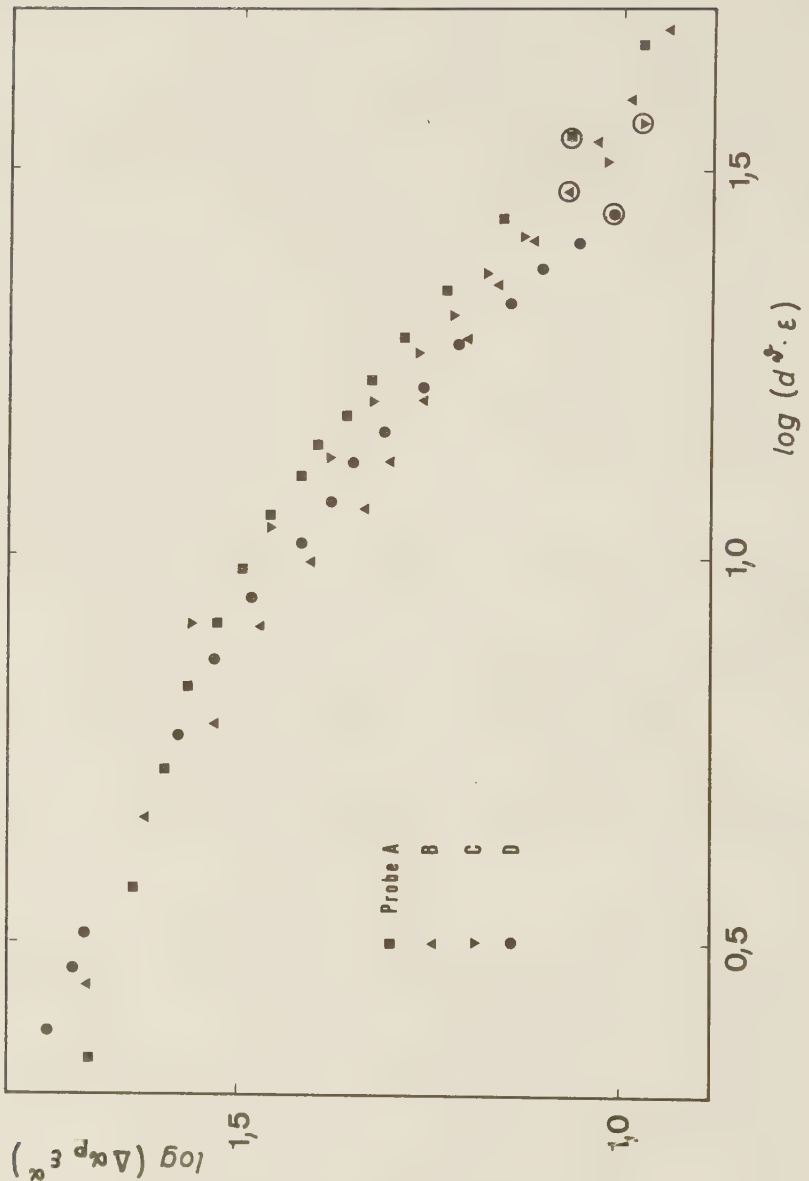


Abb. 13.3 Darstellung der Meßwerte nach Gleichung (13.2).
 $\Delta\alpha_p = \alpha_p(\epsilon, d) - \alpha_p(\epsilon, \infty) - \tilde{\alpha}_+$ mit $\tilde{\alpha}_+ = \alpha_+(\bar{p}, T) - \alpha_+(p_{\text{svp}}, T)$. Die eingekreisten Punkte werden durch Gleichung (13.4) beschrieben.

Fehlermöglichkeiten ist auch diese Bedingung recht gut erfüllt.

Die gleichen Überlegungen lassen sich auf die Messungen der spezifischen Wärme [20] übertragen. Da sowohl die gesamte spezifische Wärme als auch der reguläre Anteil positiv sind und der reguläre Anteil mit zunehmendem Druck kleiner wird, kann man erwarten, daß der kritische Exponent φ , den Chen und Gasparini angeben, kleiner wird. Da ihre Meßdaten der spezifischen Wärme nicht vorlagen, war eine genaue Analyse nicht möglich. Es wurde jedoch versucht, ihre Daten, soweit möglich, aus ihren Angaben zu rekonstruieren, um festzustellen, wie groß der Einfluß der van der Waals - Kräfte bei Messungen der spezifischen Wärme ist. Dabei zeigte sich, daß eine Übereinstimmung von φ mit $1/\nu$ erreicht werden kann.

Es bleiben jedoch noch Unstimmigkeiten zu klären. So folgt z.B. aus der Gleichung (C 25) (s. Anhang C)

$$\alpha_m - \alpha_o(p, T_m) = \alpha_p(T_m) - \alpha_o(p_{svp}, T_m), \quad (13.5)$$

wobei α_p die thermische Ausdehnung des freien Heliums und T_m die Temperatur des Minimums der thermischen Ausdehnung in den Kapillaren ist, daß die (entsprechend korrigierten) Minima der thermischen Ausdehnung auf der Kurve der thermischen Ausdehnung des freien Heliums liegen sollten. Wie aber aus der Abb. 13.4 zu sehen ist, liegen die Minima deutlich höher. Dies läßt sich auch nicht durch Ungenauigkeiten bei der Abschätzung der Druckabhängigkeit von α_+ erklären, da in diesem Fall wenigstens das Minimum der thermischen Ausdehnung in der größten Probe (Probe A), bei der die Korrektur gering ist, die Gleichung (13.5) befriedigen sollte. (Die Abweichung entspricht dem ein- (Probe D) bis achtfachen (Probe A) der Druckkorrektur). Bemerkenswert ist, daß die Abweichung für alle Proben ungefähr gleich groß ist.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß durch die obigen Überlegungen zwar die relativen Änderungen in den einzelnen Proben übereinstimmend mit der Theorie beschrieben werden können, daß aber weitergehende Vergleiche zu keinen befrie-

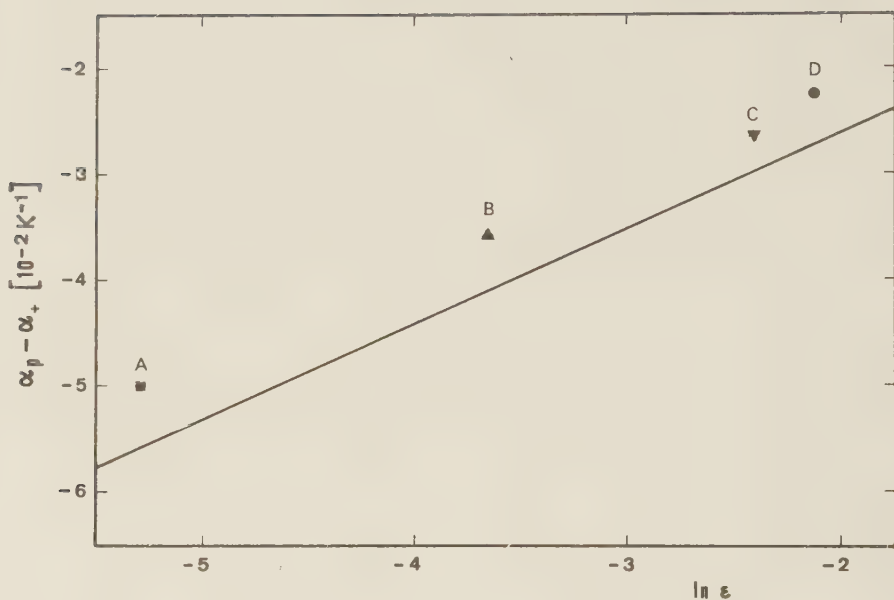


Abb. 13.4 Die thermische Ausdehnung des freien Heliums, $\alpha_p - \alpha_+(p_{\text{SVP}})$, (durchgezogene Kurve) und die Minimalwerte der thermischen Ausdehnung in den Kapillaren, $\alpha_m - \alpha_+(\bar{p})$, (Punkte), aufgetragen gegen $\ln \epsilon$. Die Buchstaben kennzeichnen die einzelnen Proben.

digenden Ergebnissen führen. Einen Erfolg könnte in diesem Zusammenhang eine eingehendere theoretische Untersuchung der Druck- und Geometrieabhängigkeit von α_- in der Nähe des Phasenumwandlungspunktes bringen. Dabei wäre auch nachzuprüfen, wieweit bei der durch Gleichung (13.3) festgelegten Aufspaltung der thermischen Ausdehnung noch zusätzliche Terme, die die Wechselwirkung zwischen α_+ und α_- beschreiben und bei den obigen Überlegungen vernachlässigt wurden, eine Rolle spielen.

Die Gleichung (12.7), die die Änderung der Abrundung $\delta \epsilon_m$

(s. Anhang C) beschreibt, konnte nicht verifiziert werden, da, außer bei der Probe A, die Minimumverschiebungen zu groß waren, sodaß keine Wendepunkte mehr festgestellt werden konnten (s. Abb. 9.1 und 9.2), durch die $\delta\epsilon_m$ definiert war. Um diese Gleichung nachzuprüfen, wäre es zweckmäßig, weitere Messungen der thermischen Ausdehnung in Kapillaren durchzuführen, deren Durchmesser größer als 500 Å sind. Eine genauere Betrachtung dieses Problems ist auch im Hinblick darauf interessant, daß die Abrundung von verschiedenen Ursachen abhängt: 1. Geometrieeffekt, 2. unregelmäßige Form der Poren und Porengrößenverteilung in der Probe (s. z.B. [43,65]) und 3. inhomogene Dichteverteilung innerhalb der Kapillaren (s. § 11).

Kiewiet u.a. [12] hatten das Verhältnis φ_s/φ in Vycorglas gemessen und erhielten einen scharfen Übergang $\varphi_s/\varphi \rightarrow 0$ bei T_0 , im Gegensatz zu Messungen, die in Pulver durchgeführt worden waren (s. z.B. [41]). Sie erklärten dies mit der einheitlichen Porengröße im Vycorglas. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, kann jedoch bei Messungen der thermischen Ausdehnung kein prinzipieller Unterschied festgestellt werden zwischen Vycorglas (Proben B und C) und Pulver (Proben A und D), wie die Abbildungen 9.1, 9.2 und 13.3 zeigen. Dies ist auch in Übereinstimmung mit Messungen der spezifischen Wärme (s. z.B. [9,11,12]).

V. DIE THERMISCHE AUSDEHNUNG IM UNTEREN TEMPERATURBEREICH

§ 14 Die Berechnung der thermischen Ausdehnung aus dem Anregungsspektrum im superfluiden Helium

Während die Form der thermischen Ausdehnung in der Nähe des λ -Punktes durch die Theorie der kritischen Phänomene beschrieben werden konnte, können wir zur Behandlung des unteren Temperaturbereichs die Theorie der Landau'schen Elementaranregungen [37] heranziehen.

Nach dieser Theorie bilden die Heliumatome im Grundzustand die superfluide Komponente. Die Anregungszustände der übrigen Atome werden als Quasiteilchen aufgefaßt. Sie ergeben die normalfluide Komponente. Das Spektrum dieser Anregungszustände ist in der Abb. 1.1 dargestellt. Wie bereits erwähnt, tragen zur Besetzungsdichte vor allem die beiden Bereiche in der Nähe von $k = 0$ (Phononen) und $k = k_0$ (Rotonen) bei. k_0 ist die Wellenzahl im Minimum des Anregungsspektrums ($k_0 \approx 1,9 \text{ \AA}^{-1}$). Die restlichen Anregungen werden meist vernachlässigt.

Die Energie der Phononen wird durch die lineare Beziehung

$$\epsilon_{ph} = c \hbar k \quad (14.1)$$

beschrieben, wobei c die Phononengeschwindigkeit ist. Das Minimum bei k_0 kann durch die Parabel

$$\epsilon_r = \Delta + \frac{\hbar^2 (k - k_0)^2}{2\mu} \quad (14.2)$$

angenähert werden, wobei Δ die Anregungsenergie, $\hbar k_0$ der Impuls im Minimum und μ eine effektive Masse ist. Diese An-

regungen werden als ideales Gas behandelt, wobei die Phononen der Bose - Statistik gehorchen, während die Rotonen wegen $\Delta \gg k_B T$ durch die Boltzmann - Statistik beschrieben werden können.

Die thermodynamischen Größen werden für die beiden Anteile getrennt berechnet und dann zusammengesetzt. So gilt z.B. für die freie Energie:

$$F = F_{ph} + F_r .$$

Hier sind F_{ph} und F_r die freie Energie der Phononen bzw. der Rotonen, F ist die gesamte freie Energie.

Die Größe, die wir zunächst benötigen, ist die Entropie. Sie lautet für die Phononen [4]

$$S_{ph} = \frac{2 \pi^2 k_B^4 T^3}{45 \hbar^3 c^3 \varrho} \quad (14.3)$$

und für die Rotonen

$$S_r = \frac{2 (\mu k_B)^{1/2} k_o^2 \Delta}{(2\pi)^{3/2} \hbar T^{1/2} \varrho} \left(1 + \frac{3 k_B T}{2 \Delta} \right) \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) . \quad (14.4)$$

Die thermische Ausdehnung α_p folgt dann in der Form ¹⁾

$$\begin{aligned} \alpha_p &= - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S_{ph}}{\partial p} \right)_T - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial S_r}{\partial p} \right)_T \\ &= \alpha_{ph} + \alpha_r \end{aligned} \quad (14.5)$$

mit

$$\alpha_{ph} = \frac{2 \pi^2 k_B^4 T^3}{15 \hbar^3 c^3} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p} + \frac{1}{3} \beta_T \right) \quad (14.6)$$

¹⁾ Es ist zu beachten, daß die Gleichungen (14.3) und (14.4) die Entropie pro Masseneinheit angeben.

und

$$\begin{aligned} \alpha_T = & - \frac{2(k_B \mu)^{1/2} k_0^2 \Delta}{(2\pi)^{3/2} \hbar T^{1/2}} \left(1 + \frac{3 k_B T}{2 \Delta} \right) \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \times \\ & \times \left[\frac{1}{2\mu} \frac{\partial \mu}{\partial p} + \frac{2}{k_0} \frac{\partial k_0}{\partial p} + \frac{1}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial p} - \frac{1}{\xi} \frac{\partial \xi}{\partial p} - \right. \\ & \left. - \frac{1}{k_B T} \left(1 + \frac{3/2 \cdot (k_B T / \Delta)^2}{1 + 3 k_B T / 2 \Delta} \right) \frac{\partial \Delta}{\partial p} \right] . \end{aligned} \quad (14.7)$$

§ 15 Die Dichteabhängigkeit der Landauparameter in der freien Flüssigkeit

In der Literatur wird meist die Dichteabhängigkeit anstelle der Druckabhängigkeit der Landauparameter betrachtet. Wir ersetzen deshalb für die weiteren Überlegungen die Ableitung nach dem Druck durch die Ableitung nach der Dichte. Es gilt

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_T \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_T = \frac{\gamma}{u_1^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_T ,$$

wobei $\gamma = C_p/C_V$ und u_1 die Geschwindigkeit des ersten Schalls ist.

Die Gleichung (14.7) läßt sich damit, wenn man noch (14.4) verwendet, auf die folgende Darstellung bringen [24]:

$$-\frac{\alpha_r u_1^2}{\gamma S_r} = a + b \frac{\Delta}{k_B T} \left(1 + \frac{3/2 \cdot (k_B T / \Delta)^2}{1 + 3 k_B T / 2 \Delta} \right) \quad (15.1)$$

mit

$$a = \frac{1}{2} \frac{\rho}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial \rho} + 2 \frac{\rho}{k_O} \frac{\partial k_O}{\partial \rho} + \frac{\rho}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial \rho} - 1 \quad (15.1a)$$

und

$$b = - \frac{\rho}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial \rho} . \quad (15.1b)$$

Trägt man nun den Ausdruck

$$Y = - \frac{\alpha_r u_1^2}{\gamma S_r} \quad (15.2)$$

gegen

$$X = \frac{\Delta}{k_B T} \left(1 + \frac{3/2 \cdot (k_B T / \Delta)^2}{1 + 3 k_B T / 2 \Delta} \right) \quad (15.3)$$

auf, dann gewinnt man aus der Steigung b und dem Ordinatenabschnitt a einige Aussagen über die Dichteabhängigkeit der Landauparameter Δ , k_O und μ .

Um den Rotonenanteil der thermischen Ausdehnung und der Entropie, α_r und S_r , zu erhalten, wird der Phononenanteil mit Hilfe der Formeln (14.3) und (14.6) berechnet und von den experimentellen Werten α_p und S subtrahiert:

$$\begin{aligned}\alpha_r &= \alpha_p - \alpha_{ph} \\ S_r &= S - S_{ph}.\end{aligned}$$

Zur Berechnung des Phononenanteils benötigen wir zunächst die Phononengeschwindigkeit c und deren Druckabhängigkeit. Man setzt die Phononengeschwindigkeit üblicherweise gleich der Geschwindigkeit des ersten Schalls, extrapoliert auf $T = 0$ K. Wir verwenden hier die Formel von Mills [54]:

$$\ln(p[\text{at}] + 20) = 1,472 + 0,006369 u_1 [\text{m sec}^{-1}], \quad (15.4)$$

die durch Extrapolation der Messungen von Atkins und Stasior [55] gewonnen wurde und die Werte von u_1 mit einer Genauigkeit von 0,3 % beschreibt. Nehmen wir weiterhin die Dichte $\rho = 0,145 \text{ g cm}^{-3}$ [27] und die isotherme Kompressibilität $\beta_T = 12,3 \cdot 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$ [34] in dem betrachteten Temperaturbereich (1,15 bis 1,6 K) als konstant an, was einen Fehler von weniger als 0,2 % verursacht, dann erhalten wir schließlich mit den Konstanten $k_B = 1,3803 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ und $\hbar = 1,054 \cdot 10^{-34} \text{ J sec}$ für die thermische Ausdehnung und die Entropie der Phononen die folgenden Ausdrücke:

$$\alpha_{ph} = (1,103 \pm 0,003) \cdot 10^{-3} T^3 \text{ K}^{-4}, \quad (15.5)$$

$$S_{ph} = (6,86 \pm 0,02) \cdot 10^{-3} T^3 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-4}. \quad (15.6)$$

Für die Gesamtentropie S verwenden wir die Werte von Kramers u.a. [56]. Die Abbildungen 15.1 und 15.2 geben einen Überblick über die verschiedenen Anteile der Phononen und Rotonen zur thermischen Ausdehnung und Entropie.

Weiterhin setzen wir $\gamma = 1$ und $\Delta/k_B = 8,65 \text{ K}$ [57] und tragen den Ausdruck Y (s. Gl. (15.2)) gegen X (s. Gl. (15.3))

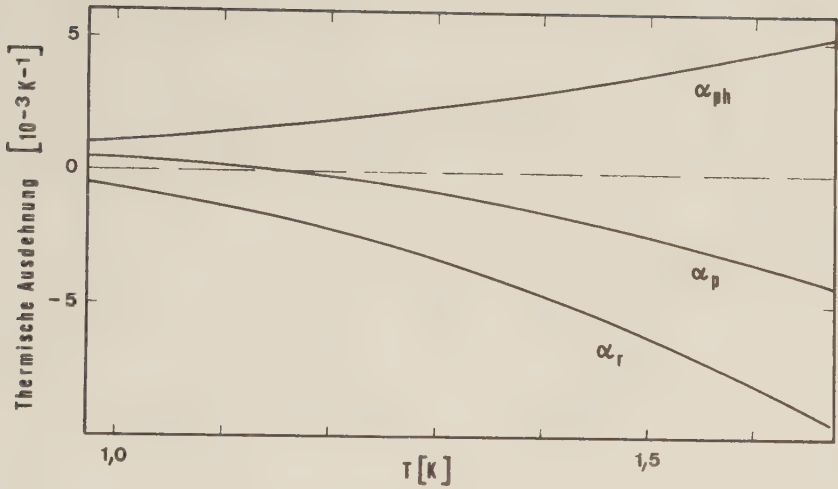


Abb. 15.1 Die Temperaturabhängigkeit des Phononen- und Rotonenanteils (α_{ph} und α_r) der thermischen Ausdehnung α_p .

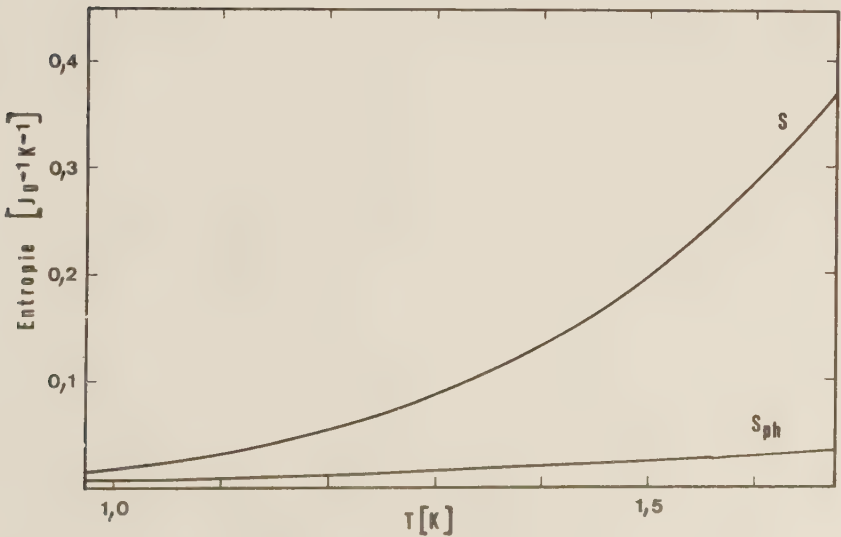


Abb. 15.2 Die Temperaturabhängigkeit der Entropie S und des Entropiebeitrags S_{ph} der Phononen.

auf. Das Ergebnis mit den Meßwerten von α_p für die freie Flüssigkeit ist in der Abb. 15.3 dargestellt. Man sieht, daß die Punkte unterhalb von 1,5 K auf einer Geraden liegen. Das Fitten der Meßpunkte ergibt die Werte $a = -2,49 \pm 0,08$ und $b = 0,74 \pm 0,01$. In der Tabelle 15.1 sind die Ergebnisse dieser Arbeit und anderer Messungen zusammengestellt.

Tab. 15.1 Zusammenstellung der Koeffizienten a und b aus der Gleichung (15.1), erhalten aus Messungen der thermischen Ausdehnung (s. [30]).

	$-a$	b	$a+b+1$ ¹⁾
Diese Arbeit	2,49	0,74	-0,75
Harris-Lowe, Smee [30]	2,64	0,76	-0,88
Atkins, Edwards [24] ²⁾	2,47	0,73	-0,74
Kerr, Taylor [27]	1,31	0,54	0,23
Boghosian, Meyer [31] ³⁾	2,96	0,79	1,17

- 1) Dieser Ausdruck enthält nur die Dichteableitungen von μ und k_0 (s. die Definitionen (15.1a) und (15.1b)).
- 2) Atkins und Edwards geben in ihrer Arbeit die Werte $a = -1,95 \pm 0,2$ und $b = 0,57 \pm 0,06$ an. Der Grund liegt darin, daß sie zu ihren Berechnungen die Entropiedaten von Hercus und Wilks [58] heranziehen, die etwa 10 % höher liegen als die in den anderen Arbeiten verwendeten Werte. Da aber die Werte von Kramers u.a. [56] mit den Daten von Hill u.a. [59] übereinstimmen, erscheinen diese zuverlässiger. Zur Berechnung der Werte in dieser Tabelle wurden die Daten von α_p aus [24] und die Entropiewerte aus [56] benutzt (s. [30]).
- 3) Die Daten von α_p wurden auf den Druck $p = 0$ extrapoliert.

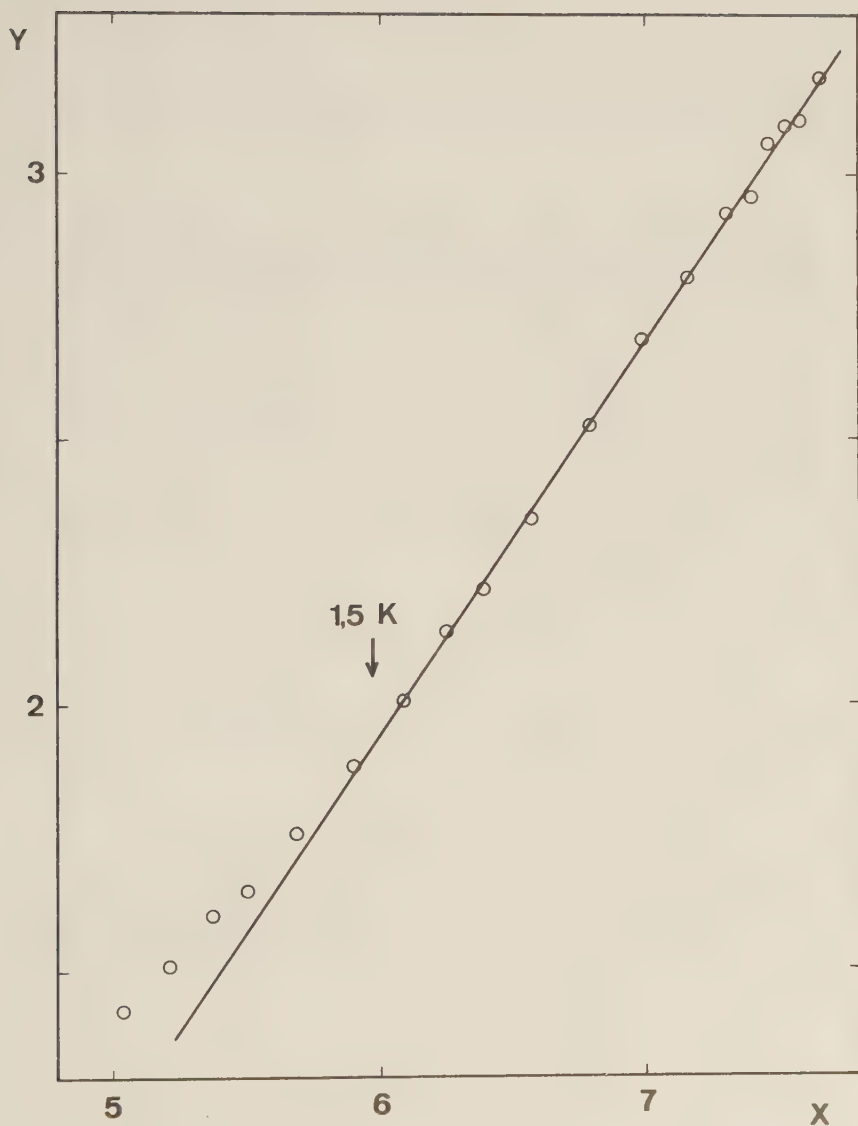


Abb. 15.3 Y, definiert durch Gleichung (15.2), aufgetragen über X, definiert durch Gleichung (15.3).

§ 16 Phononenanteil der thermischen Ausdehnung in beschränkten Geometrien

Zur Berechnung der thermischen Ausdehnung gehen wir aus von der freien Energie. Die Dichte der freien Energie für ein Phononengas ohne Wechselwirkung hat die Form (s. z.B. [21])

$$F = - k_B T V^{-1} \sum_{\vec{k}} \ln(1 + n_{\vec{k}}) , \quad (16.1)$$

wobei V das Volumen und $\vec{k}$ der Wellenzahlvektor ist. $n_{\vec{k}}$ ist die Boseverteilung

$$n_{\vec{k}} = \left(\exp\left(-\frac{\varepsilon_{\vec{k}}}{k_B T}\right) - 1 \right)^{-1} \quad (16.2)$$

mit der Phononenenergie

$$\varepsilon_{\vec{k}} = \hbar c (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2} . \quad (16.3)$$

c bedeutet hier wieder die Phononengeschwindigkeit. Die Komponenten k_i des Wellenzahlvektors sind quantisiert durch die Bedingung

$$k_i = \frac{n \pi}{d_i} \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots ,$$

wobei d_i die Ausdehnung der Probe in der i-ten Richtung ist. Für den Fall der freien Flüssigkeit, d.h. wenn d_i sehr groß wird, kann die Summation über k_i durch ein Integral ersetzt werden:

$$\sum_{k_i} \longrightarrow \frac{d_i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_i .$$

Dieses Integral läßt sich durch einen einfachen geschlossenen Ausdruck darstellen. Die freie Energie der Phononen in der "unendlich" ausgedehnten Flüssigkeit hat dann die Form

$$F_{ph} = - \frac{\pi^2 \hbar c}{90 \lambda^4} \quad (16.4)$$

mit der Wellenlänge der thermischen Phononen

$$\lambda = \frac{\hbar c}{k_B T} \quad (16.5)$$

Wenn dagegen die Abstände d der Probe in der Größenordnung von λ liegen oder kleiner sind, muß die Summe in der Formel (16.1) ausgerechnet werden. Diese Form erweist sich jedoch nur im Falle $d < \lambda$ als zweckmäßig, da dann die Summe hinreichend schnell konvergiert. Eine Darstellung, die im Bereich $d > \lambda$ brauchbar ist, erhält man durch eine geeignete Fouriertransformation.

Haug [21] hat die freie Energie der Phononen für Kapillaren mit quadratischem Querschnitt ($d_x = d_y = d$, $d_z \gg \lambda$) berechnet. Er erhielt die beiden asymptotischen Lösungen

$$F_{ph} = - \frac{\pi \hbar c}{6} \frac{1}{(d\lambda)^2} \left\{ 1 + \frac{6}{\pi} \left(\frac{2\lambda}{d} \right)^{1/2} e^{-\frac{\pi\lambda}{d}} \left[1 + \frac{3}{8\pi} \frac{d}{\lambda} \left(1 - \frac{5}{16\pi} \frac{d}{\lambda} \right) \right] \right\} \quad (16.6)$$

für $\frac{\pi\lambda}{d} > 1$ und

$$F_{ph} = - \frac{\pi^2 \hbar c}{90 \lambda^4} \left[1 + a_1 \frac{\lambda}{2d} + a_2 \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 + a_3 \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^3 \right] \quad (16.7)$$

$$\text{mit } a_1 = \frac{90 \zeta(3)}{3} = 3,489$$

$$a_2 = \frac{15}{\pi} = 4,775$$

$$a_3 = \zeta(3) + \zeta(3/2) + \pi^2/3 = 5,538$$

für $\frac{4d}{\lambda} > 1$.

1) $\zeta(x)$ ist hier die Riemann'sche ζ -Funktion.

Da bei den vorliegenden Messungen die Temperatur $T > 1,15$ K war und die Kapillardurchmesser größer als $50 \text{ \AA}$ waren, können wir zur Berechnung des Phononenanteils der thermischen Ausdehnung von der Form (16.7) ausgehen. Man erhält für die Entropie pro Masseneinheit

$$s_{\text{ph}} = \frac{2\pi^2 k_B}{45\lambda^3} \left[1 + \frac{3a_1}{4} \frac{\lambda}{2d} + \frac{a_2}{2} \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 + \frac{a_3}{4} \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^3 \right] \quad (16.8)$$

und für die thermische Ausdehnung

$$\alpha_{\text{ph}} = \frac{2\pi^2 k_B}{15\lambda^3} \left\{ \frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p} \left[1 + \frac{a_1}{2} \frac{\lambda}{2d} + \frac{a_2}{6} \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 \right] + \right. \\ \left. + \frac{1}{3} \beta_T \left[1 + \frac{3a_1}{2} \frac{\lambda}{2d} + \frac{a_2}{2} \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 \right] \right\} \quad (16.9)$$

Aus diesem Ausdruck ist zu ersehen, daß die thermische Ausdehnung α_{ph} zunimmt, solange die durch die van der Waals - Kräfte bedingte Druckerhöhung nicht berücksichtigt wird. Da aber die Phononengeschwindigkeit c mit dem Druck zu- und die Ableitung $\partial c / \partial p$ abnimmt, verursacht die Druckerhöhung eine Abnahme von α_{ph} . In der Abb. 16.1 sind die Quotienten $\alpha_{\text{ph}}(d, p_{\text{svp}}) / \alpha_{\text{ph}}^{\text{bulk}}$ und $\alpha_{\text{ph}}(d, \bar{p}) / \alpha_{\text{ph}}^{\text{bulk}}$ gegen λ/d aufgetragen. Man sieht, daß dieser Druckeffekt dem Geometrieeffekt überwiegt.

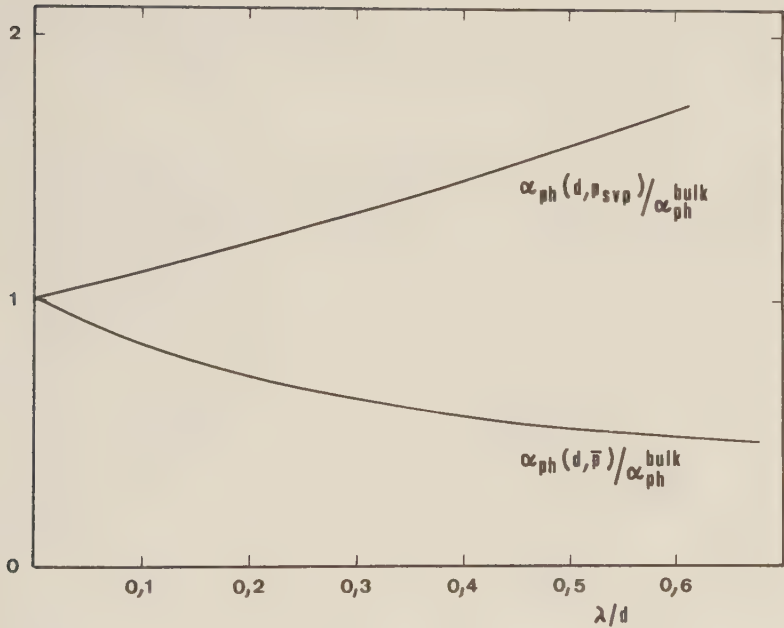


Abb. 16.1 Das Verhältnis zwischen dem Phononenanteil der thermischen Ausdehnung in Kapillaren und der freien Flüssigkeit in Abhängigkeit von λ/d . Die obere Kurve enthält nur die Änderung des Phononenspektrums entsprechend der Gl. (16.9). Bei der unteren Kurve wurde zusätzlich die Druckerhöhung infolge der van der Waals - Kräfte berücksichtigt.

§ 17 Der Rotonenanteil der thermischen Ausdehnung in beschränkten Geometrien

Nachdem in § 16 der Phononenanteil der thermischen Ausdehnung in beschränkten Geometrien berechnet wurde, können wir nun den Rotonenanteil betrachten. Man erhält den Rotonenanteil, indem man den berechneten Phononenanteil α_{ph} von den gemessenen Werten α_p subtrahiert. Das Ergebnis ist in den Abbildungen 17.1 bis 17.4 zu sehen. Dort ist im positiven Bereich $\alpha_{ph}(d, \bar{p})$ (gestrichelte Kurve) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Im negativen Bereich sind die Meßpunkte (abzüglich des berechneten Phononenanteils) und der Rotonenanteil $\alpha_r(\bar{p})$, der dem mittleren Druck entspricht, aufgezeichnet (gestrichelte Kurve). Zur Berechnung von $\alpha_r(\bar{p})$ wurden die Messungen unter höheren Drücken von Boghosian und Meyer [31] und Elwell und Meyer [32] herangezogen ($\alpha_r(\bar{p}) = \alpha_p(\bar{p}) - \alpha_{ph}(d=\infty, \bar{p})$). Zum Vergleich ist jeweils noch die Temperaturabhängigkeit von α_{ph} und α_r des freien Heliums eingezeichnet (durchgezogene Kurven).

Man stellt fest, daß es auch hier keine Übereinstimmung gibt zwischen dem Rotonenanteil $\alpha_r(\bar{p})$, der dem mittleren Druck in den Kapillaren entspricht, und den aus den Messungen in den Kapillaren ermittelten Werten. Die zusätzliche Abnahme von α_r muß also auf Geometrieeffekten beruhen.

Eine Bestimmung der Dichteabhängigkeit der Landauparameter in engen Kapillaren mit Hilfe der Gleichung (15.1) war nicht möglich, da die Entropiewerte S_r in beschränkten Geometrien nicht bekannt sind. Statt dessen wurde versucht, die Meßpunkte durch eine Kurve der Form

$$\alpha_r = -A \frac{\Delta}{T^{1/2}} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{k_B T}{\Delta} \right) \times \left(\alpha + \frac{g}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial g} - \frac{g}{\Delta} \frac{\partial \Delta}{\partial g} X \right) \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B T}\right) \quad (17.1)$$

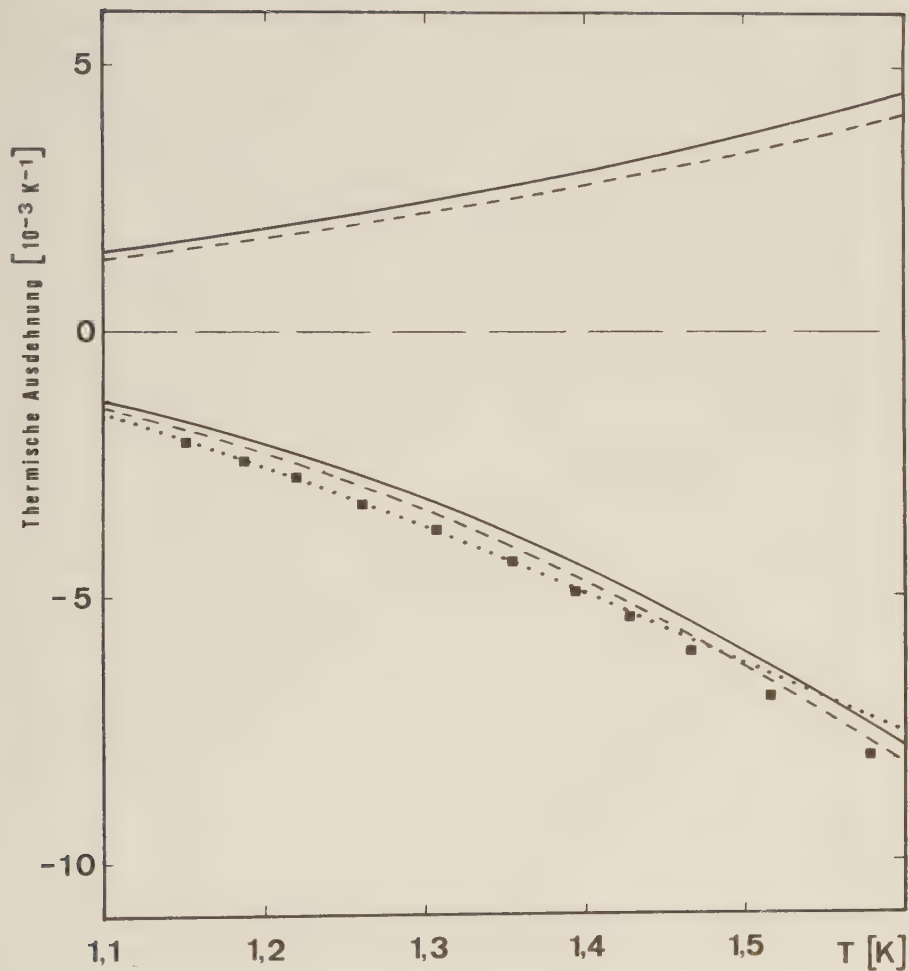


Abb. 17.1 Die Anteile der thermischen Ausdehnung in der Probe A (Erläuterungen s. Seite 74, zur Erklärung der gepunkteten Kurve s. Seite 79).

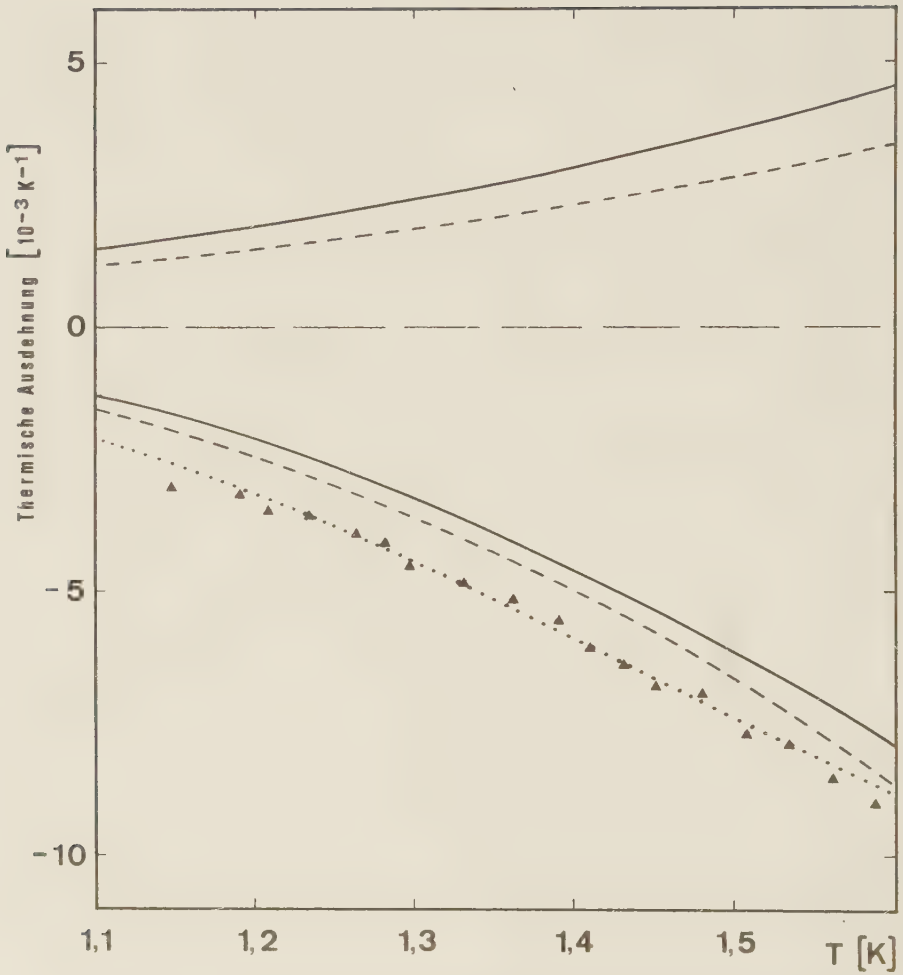


Abb. 17.2 Die Anteile der thermischen Ausdehnung in der Probe B (Erläuterungen s. Seite 74, zur Erklärung der gepunkteten Kurve s. Seite 79).

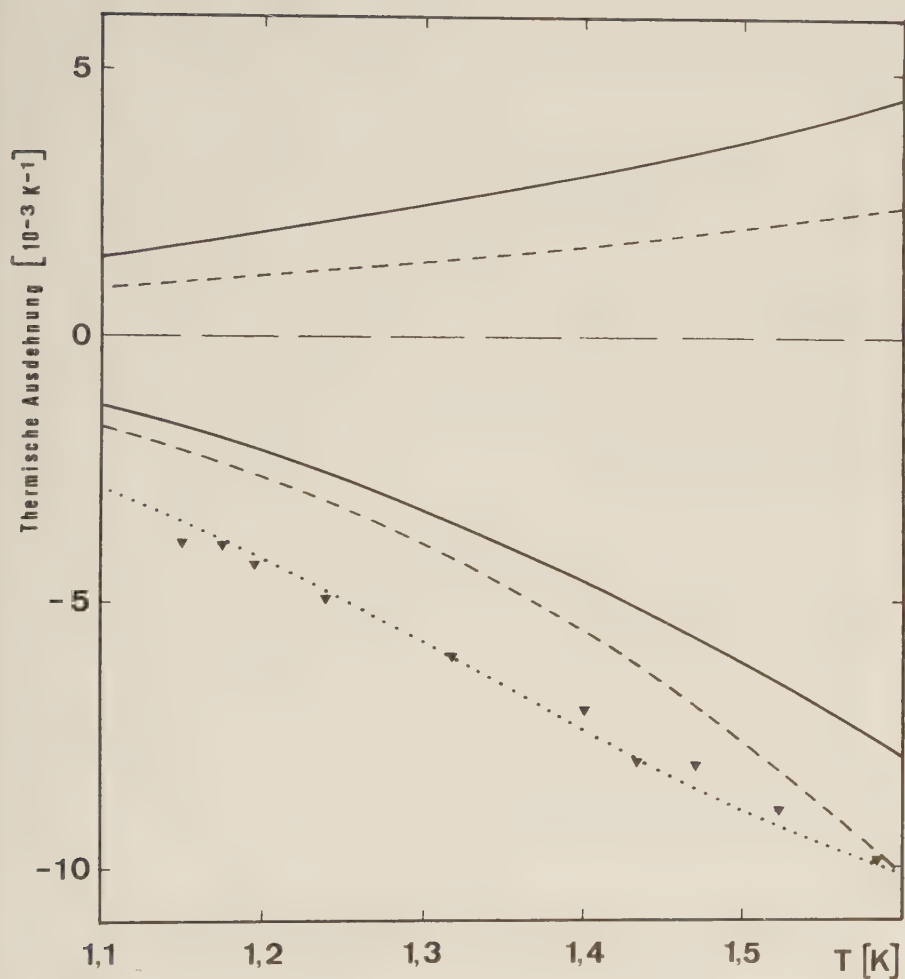


Abb. 17.3 Die Anteile der thermischen Ausdehnung in der Probe C (Erläuterungen s. Seite 74, zur Erklärung der gepunkteten Kurve s. Seite 79).

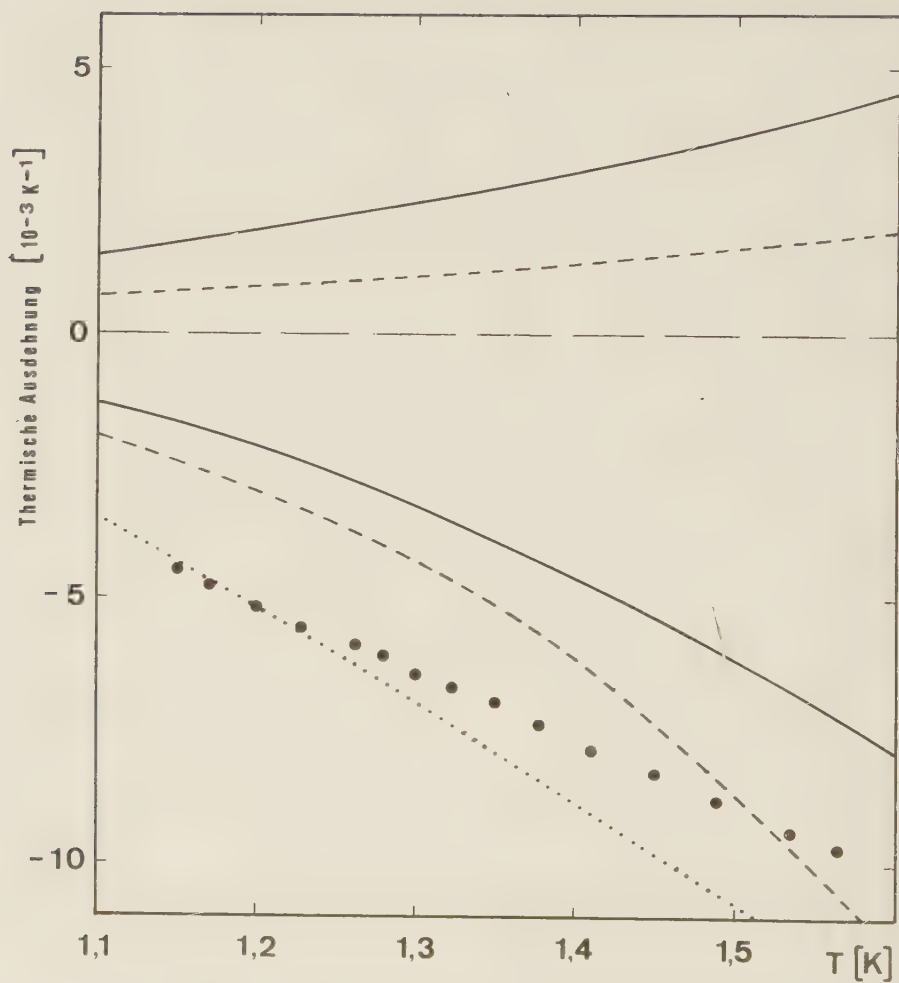


Abb. 17.4 Die Anteile der thermischen Ausdehnung in der Probe D (Erläuterungen s. Seite 74, zur Erklärung der gepunkteten Kurve s. Seite 82).

mit

$$A = \frac{2 k_B^{1/2} \gamma}{(2\pi)^{3/2} \hbar} \cdot \frac{\mu^{1/2} k_0^2}{u_1^2}, \quad (17.2)$$

$\tilde{a} = a + b$ aus den Gleichungen (15.1a) und (15.1b) und X aus Gleichung (15.3) anzupassen. Diese Funktion entspricht der Gleichung (14.7), wenn man die Ableitung der Entropie (14.4) nach dem Druck durch die Ableitung nach der Dichte ersetzt (s. § 15). Läßt man nun sämtliche freien Parameter variieren, dann erhält man zwar eine gute Anpassung, aber die erhaltenen Werte sind bestenfalls als Fitparameter zu verwenden. Deshalb wurden ansatzweise nur A und Δ variiert, für die anderen Größen wurden die Bulk-Werte eingesetzt. Dies ergab für die Proben A, B und C die in der Tabelle 17.1 aufgeführten Werte.

Tab. 17.1 Die Rotonenenergie Δ und der Faktor A aus Gleichung (17.1), definiert durch (17.2), im freien Helium und in den Kapillaren. Δ_K folgt aus der Mittelung der aus der Kuper'schen Theorie [22] erhaltenen Daten. $\Delta(p)$ ist die Rotonenenergie bei dem Druck p nach den Daten von Mills [54].

Probe	$A \text{ [K}^{-1/2}\text{]}$	$\Delta/k_B \text{ [K]}$	$\Delta_K/k_B \text{ [K]}$	$\Delta(p)/k_B \text{ [K]}$
bulk	0,104	8,65	-	-
A	$0,107 \pm 0,005$	$8,5 \pm 0,05$	8,55	8,62
B	$0,104 \pm 0,005$	$8,2 \pm 0,1$	8,23	8,52
C	$0,101 \pm 0,005$	$7,7 \pm 0,1$	7,81	8,32
D	-	-	7,44	8,1

Die Kurven sind in den Abbildungen 17.1 bis 17.3 eingezeichnet (gepunktete Kurven). Sie stimmen bis etwa 1,5 K mit den Meßwerten überein.

Während sich Δ recht gut festlegen läßt, streuen die Werte für A um den Bulk-Wert. Daraus könnte man schließen, daß sich A und damit auch $\mu^{1/2} k_0^2 / u_1^2$ in den Kapillaren nur wenig ändert, sodaß der Ansatz, für die von μ und k_0 abhängenden Größen die Bulk-Werte einzusetzen, berechtigt erscheint. Dies steht jedoch im Widerspruch zur Dichteabhängigkeit der Landauparameter, die van den Meijdenberg u.a. [60] aus Messungen der Entropie und des zweiten Schalls und Mills [54] aus der thermischen Ausdehnung ableiteten (s. Abb. 17.5). Denn es ist sehr unwahrscheinlich, daß sich Änderungen von μ und k_0 auf Grund des Geometrieeffektes gegen Änderungen infolge des erhöhten Druckes aufheben. Allerdings sind die Angaben, besonders über μ , sehr widersprüchlich, so daß hier keine eindeutige Schlußfolgerung möglich ist.

Genauere Aussagen über die Landauparameter in beschränkten Geometrien wären zu erreichen, wenn die Entropie S_r bekannt wäre. Dann könnte man zunächst über die Gleichung (15.1) die Koeffizienten a und b festlegen ¹⁾ und erhielte dann zuverlässigere Angaben über A und Δ .

Leider ist die Theorie der Landauparameter in beschränkten Geometrien noch sehr wenig entwickelt. Kuper [22] gibt einen Ansatz für die Änderung der Rotonenenergie Δ , der in der Form von Atkins und Rudnick [61] lautet:

$$\Delta(x) = \Delta(\infty) - k_B \Theta_K \left(\frac{\delta}{x - d_s} \right)^3. \quad (17.3)$$

$\Delta(x)$ ist die Rotonenenergie in Abhängigkeit vom Wandabstand x , Θ_K die "Kuper - Temperatur", die etwa 10 K beträgt, δ die Dicke einer Atomlage und d_s die Dicke der festen Schicht an der Wand. Da dieser Ausdruck für $x \rightarrow d_s$ divergiert, muß

¹⁾ Die Gleichung (15.1) bzw. der Ausdruck X aus (15.3) enthält zwar noch den (unbekannten) Parameter Δ , aber man kann Δ vor der Klammer gegen Δ in b (s. Gl. (15.1b)) kürzen und, da der Klammerausdruck bei X sich nur wenig von 1 unterscheidet, bei entsprechenden Abänderungen die Überlegungen aus § 15 übernehmen.

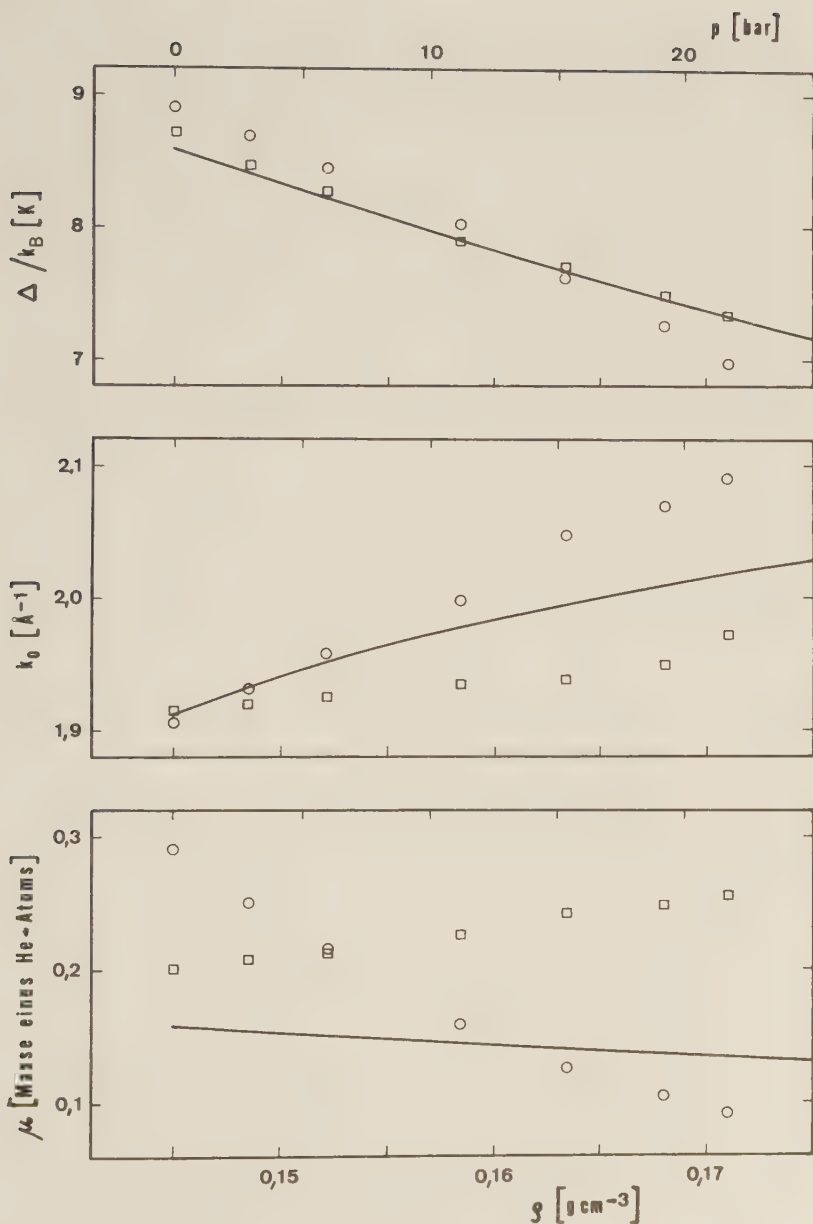


Abb. 17.5 (Erläuterungen s. Seite 82 u.).

man Zusatzannahmen darüber machen, an welcher Stelle der Ausdruck abzuschneiden ist. Bricht man an der Stelle ab, wo $\Delta(x) = 0$ wird, dies entspricht etwa dem Abstand einer Atomlage von der festen Schicht, und berechnet man den über den Querschnitt gemittelten Wert Δ_K , dann erhält man Werte, die mit den experimentell ermittelten Ergebnissen gut übereinstimmen (s. Tabelle 17.1). Allerdings ist die Argumentation noch zu unvollständig, um dies als Beweis für die Richtigkeit der Theorie von Kuper anzusehen.

Für die Probe D (Kohlepulver) konnte keine Anpassung erreicht werden. Die in der Abb. 17.4 eingezeichnete (gepunktete) Kurve wurde mit den Werten $\Delta_K = 7,44$ und $A = A_{\text{bulk}}$ errechnet.

In der Tabelle 17.1 sind noch die Rotonenenergien $\Delta(p)$ aufgetragen, die sich bei dem mittleren Druck ergeben. Diese Angaben liegen deutlich höher und lassen darauf schließen, daß der Geometrieeffekt zu einer Absenkung der Rotonenenergie führt, in Übereinstimmung mit der Theorie und mit anderen Messungen (s. z.B. [14,23,62]). Kiewiet u.a. [14] haben aus Messungen des Verhältnisses ρ_s/ρ in Vycorglas (vergleichbar der Probe C in dieser Arbeit) einen Wert für Δ/k_B abgeleitet, der noch wesentlich tiefer liegt. Sie erhielten 5,85 K. Dieser Wert scheint allerdings etwas zu klein zu sein, wenn man beachtet, daß aus Messungen der spezifischen Wärme [62] und Berechnungen [23] in zweidimensionalen Systemen $\Delta/k_B = 6$ K folgt.

Erläuterungen zur Abb. 17.5:

Hier ist die Dichteabhängigkeit (untere Skala) und Druckabhängigkeit (obere Skala) der Landauparameter aufgetragen (ϕ von den Meijdenberg u.a. [60] aus Messungen der spezifischen Wärme und des zweiten Schalls, ϕ Mills [54] aus Messungen der thermischen Ausdehnung, durchgezogene Kurven: Dietrich u.a. [63,35] aus Messungen der elastischen Neutronenstreuung). Mills hat die relative Änderung der Rotonenenergie Δ gemessen und das Ergebnis bei $p = 0$ bar an den Wert von Yarnell u.a. [57] angepaßt.

Die Bestimmung der Landauparameter über die elastische Neutronenstreuung führt zu wiederum etwas anderen Ergebnissen. Die Messungen von Dietrich u.a. [63] zeigen eine Druckabhängigkeit (s. Abb. 17.5), wobei die Rotonenenergie Δ mit den aus thermodynamischen Messungen gewonnenen Angaben gut übereinstimmt. Dagegen folgt aus den Untersuchungen von Carneiro u.a. in Grafoil [64], daß sich die Landauparameter in beschränkten Geometrien gegenüber den Bulk-Werten nicht ändern. Dies bestätigt zwar den obigen Ansatz, für α und k_0 die Bulk-Werte einzusetzen, steht jedoch bezüglich der Rotonenenergie Δ im Widerspruch zu den anderen in diesem Abschnitt aufgeführten theoretischen und experimentellen Untersuchungen.

VI. DIE ISOTHERME KOMPRESSIBILITÄT

§ 18 Abschätzung der isothermen Kompressibilität in beschränkten Geometrien

Für einige Berechnungen zur thermischen Ausdehnung waren Daten für die isotherme Kompressibilität β_T in beschränkten Geometrien notwendig. Zwar kam die Kompressibilität nur in Zusatzthermen vor und brachte dort nur einen geringen Beitrag, doch könnte eine große Änderung gegenüber den Bulk-Werten einen merklichen Fehler verursachen. Deshalb wird in diesem Abschnitt versucht, eine Abschätzung über die Kompressibilität in engen Kapillaren zu erhalten.

Dazu betrachten wir zuerst den Phononenanteil und benutzen zu seiner Berechnung die Grüneisenbeziehung [68]

$$\beta_T = \frac{\alpha_p}{C_V \gamma_G} \quad (18.1)$$

mit der Grüneisenkonstanten γ_G . Da die Gleichung (18.1) nur für Phononen gilt, sind α_{ph} und C_{ph} der Phononen einzusetzen. α_{ph} wurde bereits in § 16 berechnet. Die spezifische Wärme folgt aus der Gleichung (16.8) in der Form

$$\begin{aligned} C_{ph} &= T \left(\frac{\partial S_{ph}}{\partial T} \right)_p \\ &= \frac{2 \pi^2 k_B}{15 \lambda^3 \zeta} \left[1 + \frac{a_1}{2} \frac{\lambda}{2d} + \frac{a_2}{6} \left(\frac{\lambda}{2d} \right)^2 \right]. \end{aligned} \quad (18.2)$$

Damit gilt für den Phononenanteil der Kompressibilität

$$\beta_{ph} = \frac{1}{\gamma_G} \left[\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p} + \frac{1}{3} \beta_T K \left(\frac{\lambda}{2d} \right) \right] \quad (18.3a)$$

mit

$$K\left(\frac{\lambda}{2d}\right) = \frac{1 + \frac{3a_1}{2} \frac{\lambda}{2d} + \frac{a_2}{2} \left(\frac{\lambda}{2d}\right)^2}{1 + \frac{a_1}{2} \frac{\lambda}{2d} + \frac{a_2}{6} \left(\frac{\lambda}{2d}\right)^2} \quad (18.3b)$$

Dieser Ausdruck enthält noch die unbekannte Größe β_T . Da aber im unteren Temperaturbereich der Phononenanteil den größten Beitrag zur Kompressibilität liefert, können wir β_T durch β_{ph} ersetzen und die Gleichung (18.3a) nach β_{ph} auflösen:

$$\beta_{ph} = \frac{1}{\gamma_G c} \frac{\partial c}{\partial p} \left[1 - \frac{1}{3\gamma_G} K\left(\frac{\lambda}{2d}\right) \right]^{-1} \quad (18.4)$$

Zur Berechnung der Grüneisenkonstanten setzen wir $d = \infty$ und für die Kompressibilität die nach 0 K extrapolierten Werte aus [30] ein und erhalten mit Hilfe der Gleichung

$$\gamma_G = \frac{1}{\beta_{ph}(0)} \left(\frac{1}{c} \frac{\partial c}{\partial p} + \frac{1}{3} \beta_{ph}(0) \right) \quad (18.5)$$

in Abhängigkeit vom Druck.

Die nach der Formel (18.4) berechneten Phononenanteile sind für die einzelnen Proben in der Abb. 18.1 eingezeichnet (gestrichelte Linien). Diese Werte sind, da der Rotonenanteil nicht enthalten ist, als untere Grenzwerte anzusehen.

Eine zusätzliche Abschätzung konnte auf experimentellem Weg nach folgender Methode gewonnen werden:

Bei der Temperatur größter Dichte wurde soviel Helium in die Meßzelle kondensiert, bis das Probenvolumen und der Kondensator vollständig mit flüssigem Helium gefüllt waren. Darauf wurde das Nadelventil V_1 (s. Abb. 5.1) geschlossen. Da sowohl die Kompressibilität als auch die thermische Ausdehnung in der Probe und im Kondensatorspalt unterschiedlich waren, führte eine Temperaturänderung zu einer Änderung der Dichte im Kondensatorspalt.

Den Zusammenhang zwischen der Dichteänderung und den thermo-

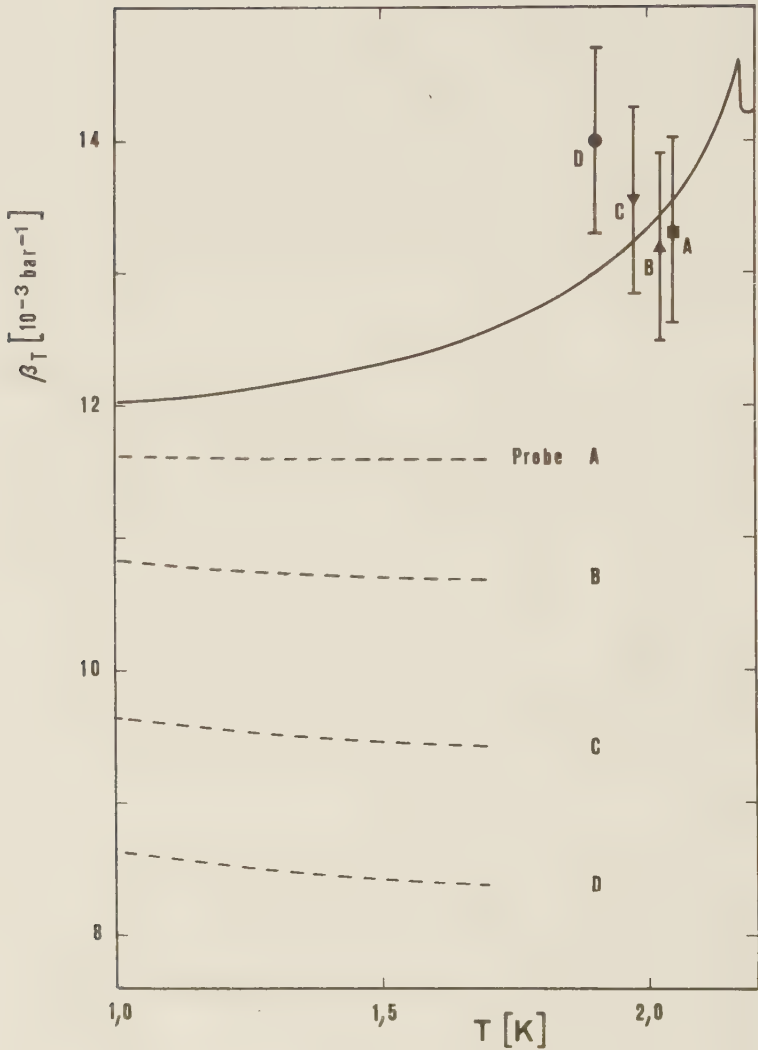


Abb. 18.1 Die Kompressibilität im freien Helium (durchgezogene Kurve), die Phononenanteile für die einzelnen Proben (gestrichelte Kurven) und die durch Gleichung (18.7) festgelegten Meßpunkte.

dynamischen Größen gibt die in Anhang D abgeleitete Gleichung:

$$\frac{\beta_T^{(K)}}{\beta_T^{(b)}} = \frac{\alpha_p^{(K)} - \frac{V_c}{\rho_K V_K} \frac{d\rho_b}{dT}}{\alpha_p^{(b)} + \frac{1}{\rho_b} \frac{d\rho_b}{dT}} \quad (18.6)$$

Hier wurden für die Dichte, Kompressibilität und thermische Ausdehnung im Kondensatorspalt die Daten des freien Heliums ρ_b , $\beta_T^{(b)}$ und $\alpha_p^{(b)}$ eingesetzt. $\beta_T^{(K)}$ und $\alpha_p^{(K)}$ sind die Kompressibilität bzw. thermische Ausdehnung in den Kapillaren, V_c ist das Volumen des Kondensatorspaltes und V_K das freie Volumen in der Probe. ρ_K ist die Dichte des Heliums in der Probe. Da die thermische Ausdehnung in den Kapillaren zuvor gemessen worden war, konnte mit Hilfe der Formel (18.6) die Kompressibilität $\beta_T^{(K)}$ berechnet werden.

Allerdings war die Meßgenauigkeit nicht sehr hoch, da für die Messung der thermischen Ausdehnung $V_c \ll V_K$ gewählt werden mußte, die größte Empfindlichkeit für die Messung der Kompressibilität jedoch mit $V_c \approx V_K$ zu erreichen ist. Es zeigte sich jedoch, daß $d\rho_b/dT$ eine Nullstelle hat, deren Temperatur sich genau angeben läßt. An dieser Stelle gilt:

$$\frac{\beta_T^{(K)}}{\beta_T^{(b)}} = \frac{\alpha_p^{(K)}}{\alpha_p^{(b)}} \quad (18.7)$$

Die auf diese Art erhaltenen Meßpunkte sind in der Abb. 18.1 eingezeichnet. Da die Temperaturänderung der Kompressibilität nur gering ist, sind diese einzelnen Meßpunkte für die erforderliche Abschätzung ausreichend.

Auffallend groß ist bei kleinen Kapillardurchmessern die Differenz zwischen dem Beitrag des Phononenanteils zur Kompressibilität und der gesamten Kompressibilität im Vergleich zum freien Helium. Das bedeutet, daß der Beitrag der Rotonen zur Kompressibilität sehr groß wird. Dieses Problem sollte allerdings (mit geeigneteren Meßmethoden) noch eingehender untersucht werden.

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit kann jedoch festgestellt werden, daß in den vorangegangenen Abschnitten die Daten der Kompressibilität des freien Heliums eingesetzt werden konnten, ohne einen merklichen Fehler zu verursachen.

VII. ZUSAMMENFASSUNG

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die thermische Ausdehnung von He^4 in engen Kapillaren zu bestimmen, um mit Hilfe dieser Messungen den Phasenübergang von superfluidem Helium und die Parameter des Landau'schen Anregungsspektrums in beschränkten Geometrien zu untersuchen.

Zur Behandlung des Phasenüberganges wurde die von Fisher [17] angegebene Form der freien Enthalpie in beschränkten Geometrien herangezogen, um damit Skalengesetze für die thermische Ausdehnung abzuleiten. Diese Theorie besagt, daß die freie Enthalpie in der Nähe des kritischen Punktes im wesentlichen vom Verhältnis d/ξ abhängt, wobei d der Kapillardurchmesser und ξ die Kohärenzlänge der kritischen Fluktuationen ist.

Es zeigte sich zunächst, daß die kritischen Exponenten λ und ν , die die Verschiebung und die Form des Minimums beschreiben, nicht die von der Theorie verlangten Bedingungen $\lambda = \nu = 1/\nu$ erfüllten, wobei ν der kritische Exponent der Kohärenzlänge ξ ist. Die Werte waren wesentlich zu niedrig, im Gegensatz zu den Werten λ und ν , die Chen und Gasparini [20] aus Messungen der spezifischen Wärme erhielten und die zu hoch lagen. Eine Erklärung für diese Unstimmigkeit wurde in der Wirkung der van der Waals - Kräfte gefunden, die eine Änderung der Dichte des Heliums in der Nähe von festen Wänden hervorruft und durch eine äquivalente Druckänderung in den Kapillaren beschrieben werden kann. Die Berücksichtigung dieser Druckänderung beim positiven Anteil der thermischen Ausdehnung führte bei der Betrachtung der kritischen Exponenten zu einer Übereinstimmung mit der Theorie. Die Druckabhängigkeit des negativen Anteils wurde dabei vernachlässigt.

Eine eingehendere Untersuchung dieses Anteils könnte zeigen, ob dies zu weitergehenden Übereinstimmungen zwischen Theorie und Experiment führt (s. Gleichung (13.5)) oder ob die von Fisher entwickelte Theorie verbessert werden muß.

Etwas schwieriger erwies sich die theoretische Behandlung des unteren Temperaturbereichs. Während die thermodynamischen Größen im freien Helium sehr gut durch das Landau'sche Anregungsspektrum beschrieben werden können, scheitert eine solche Beschreibung für beschränkte Geometrien daran, daß die Landauparameter nicht bekannt sind. Es konnte jedoch der Phononenanteil berechnet werden [21], sodaß nach Subtraktion dieses Anteils von den gemessenen Daten für α_p Aussagen über die Änderung des Rotonenanteils α_r in engen Kapillaren gewonnen wurden (s. Abb. 17.1 bis 17.4). Es zeigte sich, daß dieser Rotonenanteil zu negativeren Werten hin verschoben wird, was durch eine Abnahme der Rotonenenergie Δ erklärt werden konnte, in Übereinstimmung mit der Theorie [22,23]. Auch hier wären weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen wünschenswert, um Aussagen über die Natur der Rotonen zu gewinnen.

Die Verschiebung der Nullstelle, die durch die Gleichung (3.4) beschrieben wird, konnte nicht überprüft werden, da keine genügend tiefen Temperaturen erreicht werden konnten. (Die tiefste mit dem verwendeten Kryostaten erreichbare Temperatur war 1,15 K). Außerdem sind die Entropiewerte in beschränkten Geometrien nur sehr ungenau bekannt. Qualitativ kann man aber aussagen, daß die (betragsmäßige) Vergrößerung der thermischen Ausdehnung und die Zunahme der Entropie [12] in Übereinstimmung sind mit der Nullpunktverschiebung zu tieferen Temperaturen [38].

A N H A N G

A. ABLEITUNG EINIGER THERMODYNAMISCHER BEZIEHUNGEN

A1. Herleitung der Gleichung (3.1)

Es gilt

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \\ &= - \frac{\partial(S, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(S, p)}{\partial(S, p)} \\ &= \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, S)} \\ &= \frac{1}{T} C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \end{aligned}$$

und daraus folgt die Gleichung (3.1):

$$\alpha_p = \frac{C_p}{V T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S .$$

A2. Herleitung der Gleichungen (8.1a) und (8.1b)

Zunächst gilt

$$\alpha_{\text{svp}} = - \frac{1}{g} \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_{\text{svp}} . \quad (\text{A } 1)$$

Betrachtet man $g = g(p, T)$, dann lautet das Differential

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p dT . \quad (\text{A } 2)$$

Entlang der Dampfdruckkurve ist

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{svp}} dT, \quad (\text{A } 3)$$

d.h. φ wird eine Funktion von T allein. Damit wird

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_{\text{svp}} = \frac{d\varphi}{dT} \Big|_{\text{svp}} = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{svp}} + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p,$$

wobei (A 3) in (A 2) eingesetzt und die neue Gleichung durch dT dividiert wurde.

Beachtet man noch, daß

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T = \varphi \beta_T \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right)_p = -\varphi \alpha_p$$

ist, dann folgt sofort die Gleichung (8.1a):

$$\alpha_{\text{svp}} = -\beta_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{\text{svp}} + \alpha_p.$$

Man kann $(\partial \varphi / \partial p)_T$ noch anders umformen:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T &= \frac{\partial(\varphi, T)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(\varphi, S)}{\partial(\varphi, S)} \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, S)} = \frac{\frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \partial(\varphi, S)}{\frac{\partial(\varphi, S)}{\partial(\varphi, T)} \partial(p, S)} \\ &= \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\varphi} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_S \\ &= \frac{C_p}{C_V} \frac{1}{u_1^2}. \end{aligned}$$

Da $C_p/C_V = \gamma$ ist, folgt damit die Gleichung (8.1b).

B. BERECHNUNG DES VAN DER WAALS - POTENTIALS

B1. Van der Waals - Potential zwischen zwei ebenen Platten mit dem Abstand $2R$

Das van der Waals - Potential zwischen zwei Atomen wird gewöhnlich in der Form $u = -c_1/d^6 + c_2/d^{12}$ geschrieben. c_1 und c_2 sind Konstanten, d ist der Abstand zwischen den beiden Atomen. Da hier nur die langreichweitige, anziehende Kraft interessiert, wird der zweite Term vernachlässigt.

Man erhält das Potential, das ein einzelnes Atom zwischen zwei Wänden erfährt, indem man die Energie zwischen dem einzelnen Atom und den Teilchen in den Wänden betrachtet und über sämtliche Teilchen, aus denen die Wände bestehen, summiert bzw. über das gesamte Volumen der festen Wände integriert. Die Lage des Atoms mit den Koordinaten (x,y,z) und die Wände sind in der Abb. B1 skizziert.

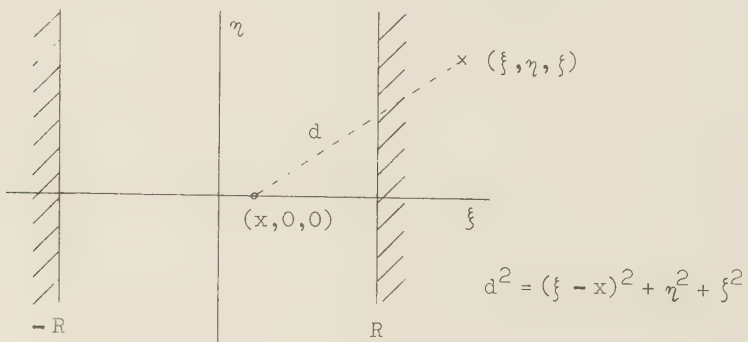


Abb. B1 Schnitt durch die Schicht zwischen zwei Wänden. Die Koordinaten z und ξ stehen senkrecht auf der Bildebene.

Aus Symmetriegründen hängt das Potential nur von x ab. Zunächst gilt:

$$u_P(x) = - \int_{V_{\text{Wand}}} \frac{c}{d^6} dV$$

$$= - c \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \left(\int_{-R}^R d\xi + \int_R^{\infty} d\xi \right) [(\xi - x)^2 + \eta^2 + \xi^2]^{-3}.$$

Die Integration liefert folgendes Ergebnis:

$$u_P(x) = - c \frac{\pi}{6} [(R - x)^{-3} + (R + x)^{-3}] . \quad (B 1)$$

Die Konstante c hängt von der Art des Atoms und dem Wandmaterial ab. Führt man noch die übliche Abkürzung

$$c \frac{\pi}{6} = \alpha$$

ein, dann erhält man das van der Waals - Potential für Helium zwischen zwei ebenen Wänden in der Form

$$u_P(x) = - \frac{\alpha}{R^3} \left[\left(1 - \frac{x}{R}\right)^{-3} + \left(1 + \frac{x}{R}\right)^{-3} \right] . \quad (B 2)$$

B2. Van der Waals - Potential in unendlich langen Kapillaren mit dem Radius R

Zur Berechnung werden zweckmäßigerweise Zylinderkoordinaten eingeführt (s. Abb. B2). Das Potential hängt hier nur von r ab. Man erhält zunächst:

$$u_K(r) = - c \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \int_R^{\infty} d\varrho \int_0^{2\pi} d\varphi (r^2 + \varrho^2 - 2r\varrho \cos \varphi + \xi^2)^{-3}.$$

Die Integration über φ ergibt den Ausdruck

$$u_K(r) = - c \frac{3\pi}{8} \int_R^{\infty} d\varrho \frac{1}{\varrho^4} \int_0^{2\pi} d\varphi \left(1 - 2 \frac{r}{\varrho} \cos \varphi + \frac{r^2}{\varrho^2}\right)^{-5/2} . \quad (B 3)$$

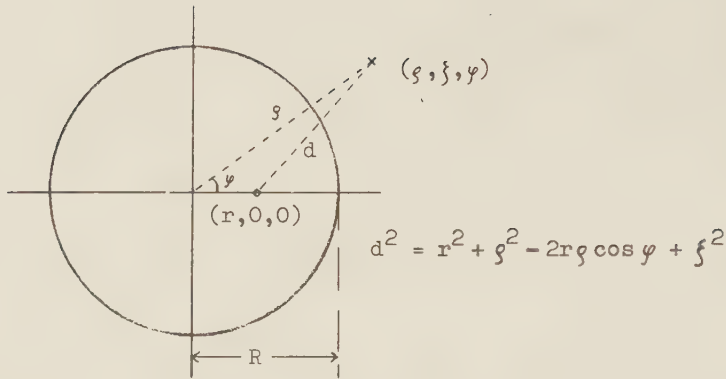


Abb. B2 Querschnitt durch die Kapillare. Die Koordinaten z und ξ stehen senkrecht auf der Bildebene.

Da (s. [67], S. 55)

$$\int_0^{2\pi} d\varphi (1 - 2v \cos \varphi + v^2)^{-\delta} = 2\pi F(\delta, \delta; 1; v^2) ,$$

wobei F eine hypergeometrische Funktion ist, folgt aus (B 3) zunächst mit $\delta = 5/2$ und $v = r/g$:

$$u_K(r) = -c \frac{3\pi^2}{4} \int_R^\infty d\xi \frac{1}{\xi^4} F(5/2, 5/2; 1; r^2/\xi^2)$$

und mit Hilfe der Substitution $r^2/\xi^2 = y$:

$$u_K(r) = -c \frac{3\pi}{8r^3} \int_0^{(r/R)^2} dy y^{1/2} F(5/2, 5/2; 1; y) .$$

Nach Anwendung der Beziehung (s. [67], S. 41)

$$y^{\delta-1} F(\delta+1, \beta; \alpha; y) = \frac{d}{dy} y^\delta F(\delta, \beta; \alpha; y)$$

in der Gleichung (B 4) erhält man für das Potential die Form

$$u_K(r) = -c \frac{\pi^2}{4R^3} F(3/2, 5/2; 1; r^2/R^2)$$

bzw., wieder mit $c \pi/6 = \alpha$:

$$u_K(r) = -\frac{3\pi}{2} \frac{\alpha}{R^3} F(3/2, 5/2; 1; r^2/R^2) . \quad (B\ 5)$$

Die Form (B 5) für das Potential $u_K(r)$ erweist sich für die numerische Berechnung als sehr unhandlich. Es wurde deshalb versucht, eine Näherungsformel zu finden, die sich leicht berechnen läßt. Zunächst kann man annehmen, daß die Form der Kurven (B 2) und (B 5) sich qualitativ nicht sehr unterscheiden. Eine genaue Betrachtung der Grenzwerte zeigt (s. [67], S. 37 und 49), daß

$$\lim_{r \rightarrow 0} u_K(r)/u_P(r) = 3\pi/4$$

und
$$\lim_{r \rightarrow R} u_K(r)/u_P(r) = 1 .$$

Als eine, wie die Abb. B3 zeigt, recht gute Näherung ergab sich der Ausdruck

$$\tilde{u}_K(r) = u_P(r) \cdot g(r) \quad (B\ 6a)$$

mit
$$g(r) = \frac{3\pi}{4} + (1 - \frac{3\pi}{4}) \sin^2 \frac{\pi r}{2R} . \quad (B\ 6b)$$

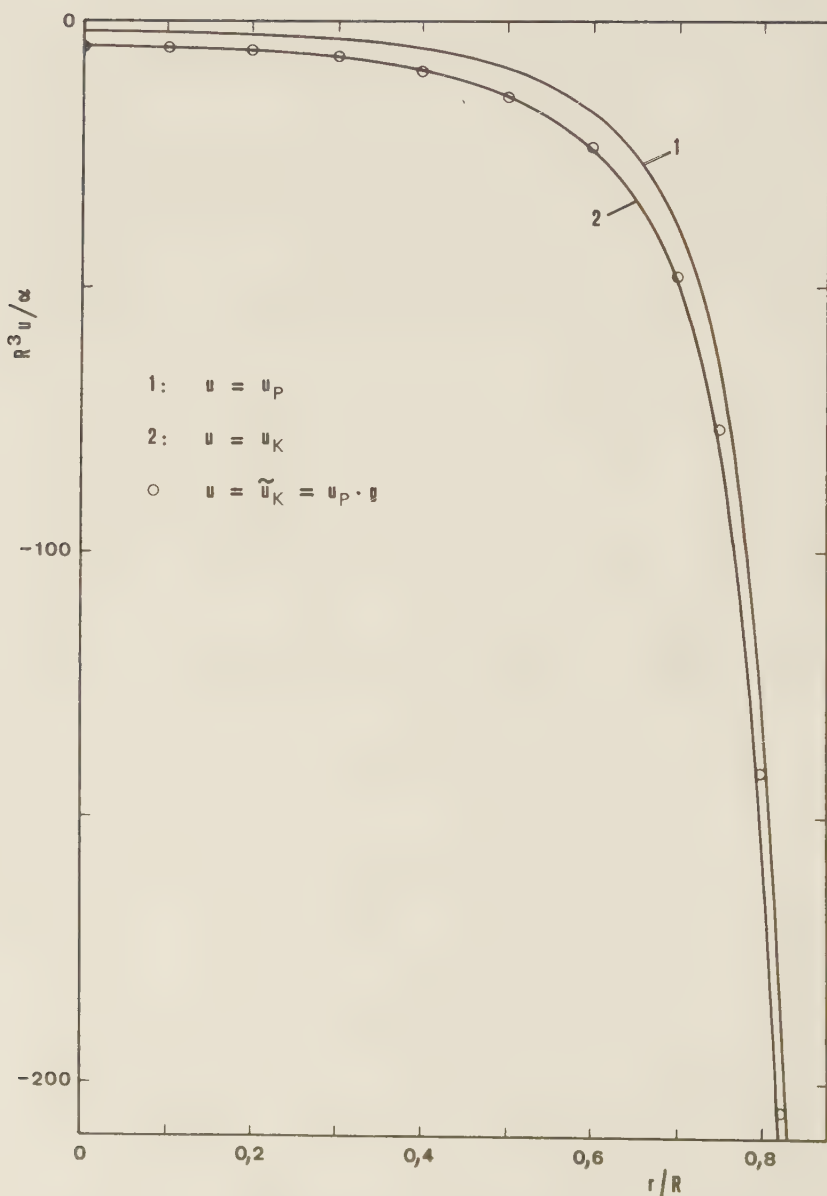


Abb. B1 $R^3 u / \alpha$ aufgetragen über r/R für $u = u_P$, $u = u_K$ aus [69] und $u = \tilde{u}_K$, definiert durch die Gleichungen (B 2), (B 5) und (B 6).

C. ABLEITUNG DER SKALENGESETZE

C1. Die thermische Ausdehnung in der freien Flüssigkeit

Aus der Skalentheorie folgt, daß man die freie Enthalpie G in der Nähe eines kritischen Punktes in der Form ¹⁾

$$G(p,T) = \tilde{\Phi}_{\infty}(\pi, \varepsilon) + G_0(p,T) \quad (C\ 1)$$

mit

$$\pi = |p/p_c - 1| \quad \text{und} \quad \varepsilon = |T/T_c - 1|$$

schreiben kann [6,71]. Hier sind p_c und T_c der kritische Druck bzw. die kritische Temperatur. $\tilde{\Phi}_{\infty}(\pi, \varepsilon)$ beschreibt das kritische Verhalten, während $G_0(p,T)$ eine reguläre Funktion ist. Der wesentliche Punkt der Skalentheorie besteht in der Annahme, daß $\tilde{\Phi}_{\infty}(\pi, \varepsilon)$ eine homogene Funktion ist. Das bedeutet, daß man $\tilde{\Phi}_{\infty}(\pi, \varepsilon)$ in folgender Form darstellen kann:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi}_{\infty} &= \varepsilon^{\mu} \tilde{\Phi}_{\infty}(\pi \varepsilon^{-\Delta}, 1) \\ &=: \varepsilon^{\mu} \tilde{\Phi}_{\infty}(\pi \varepsilon^{-\Delta}) . \end{aligned} \quad (C\ 2)$$

Die Exponenten μ und Δ hängen von dem Modell ab, das man zur Berechnung der freien Enthalpie zugrunde legt. Ein Vergleich der theoretischen Werte für die Exponenten mit experimentell ermittelten Daten gestattet es, das Modell zu testen. Die Skalentheorie jedoch liefert allgemeingültige Beziehungen zwischen den verschiedenen kritischen Exponenten.

Für den Fall des Heliums ist der kritische Punkt ein beliebiger Punkt auf der λ - Linie. Wir beschränken uns im Folgenden auf den Fall $p < p_{\lambda}$ und $T < T_{\lambda}$, so daß

¹⁾Der Index ∞ bezieht sich auf die "unendlich" ausgedehnte Flüssigkeit.

$$\pi = 1 - p/p_\lambda \quad \text{und} \quad \varepsilon = 1 - T/T_\lambda$$

ist.

Wir berechnen zunächst die Entropie:

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \\ &= - [\mu \varepsilon^{\mu-1} \Phi_\infty - \Delta \varepsilon^{\mu-1-\Delta} \pi \Phi'_\infty] - \left(\frac{1}{T_\lambda} \right) + S_0, \end{aligned}$$

wobei $S_0 = - (\partial G_0 / \partial T)_p$ gesetzt wird.

Bei der Bestimmung von C_p und α_p wird der Druck p konstant gehalten. In diesem Fall ist der kritische Punkt der Punkt, in dem sich die Gerade $p = \text{const.}$ mit der λ -Linie schneidet. Das bedeutet: $p_\lambda = p$ und damit $\pi = 0$.

Damit erhält man schließlich für die spezifische Wärme und die thermische Ausdehnung die Form

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} C_p &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \\ &= \varepsilon^{\mu-2} \left[-\mu(\mu-1) \Phi_\infty \frac{1}{T_\lambda^2} \right] + \frac{1}{T} C_0 \end{aligned} \quad (C 3)$$

und

$$\begin{aligned} V \alpha_p &= - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \\ &= \varepsilon^{\mu-1-\Delta} \left[(\mu-\Delta) \Phi'_\infty \frac{1}{T_\lambda p_\lambda} \right] + V \alpha_0. \end{aligned} \quad (C 4)$$

Dabei wurde $(\partial S_0 / \partial T)_p = C_0 / T$ und $(\partial S_0 / \partial p)_T = V \alpha_0$ gesetzt. Der kritische Exponent der spezifischen Wärme wird mit α bezeichnet, d.h.

$$C_p \sim \varepsilon^{-\alpha}$$

Daraus folgt:

$$\mu = 2 - \alpha.$$

Setzt man

$$\alpha_p \sim \varepsilon^{-\tilde{\alpha}},$$

dann ist

$$\Delta = 1 - \alpha + \tilde{\alpha}$$

und mit (s. z.B. [1,36])

$$\alpha = \tilde{\alpha}$$

folgt

$$\Delta = 1.$$

Die Gleichung (C 2) erhält damit die Form

$$\tilde{\Phi}_{\infty}(\pi, \varepsilon) = \varepsilon^{2-\alpha} \Phi_{\infty}(\pi/\varepsilon) \quad (C 5)$$

und die thermische Ausdehnung (Gleichung (C 4)) nimmt die Gestalt

$$\alpha_p = \varepsilon^{-\alpha} g_{\infty} + \alpha_0 \quad (C 6a)$$

an, wobei

$$g_{\infty} = \frac{1-\alpha}{V T_{\lambda} p_{\lambda}} \Phi'_{\infty} \quad (C 6b)$$

gesetzt wurde.

Die Messungen der thermischen Ausdehnung von flüssigem Helium ergeben in der Nähe von T_{λ} eine näherungsweise logarithmische Singularität (s. § 3), d.h. α_p hat die Form

$$\alpha_p = A \ln \varepsilon + B. \quad (C 7)$$

Mit Hilfe der Gleichung

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\alpha} (\varepsilon^{-\alpha} - 1) = -\ln \varepsilon \quad (C 8)$$

folgt, daß eine logarithmische Singularität gleichbedeutend ist damit, daß der kritische Exponent $\alpha = 0$ wird. Die Meßergebnisse lassen allerdings z.Z. noch keine eindeutige Aussage über den Wert für α zu. Die Angaben schwanken in der Größenordnung $|\alpha| < 0,03$ [1,36].

Für $|\alpha| \ll 1$ kann man die Gleichung (C 8) in der Form

$$\varepsilon^{-\alpha} - 1 \approx -\alpha \ln \varepsilon \quad (\text{C } 9)$$

schreiben und erhält

$$A = -\alpha g_{\infty}, \quad (\text{C } 10)$$

wie ein Vergleich von (C 6a) mit (C 7) zeigt.

C2. Skalengesetze in beschränkten Geometrien

Fisher [18,19] nimmt an, daß das singuläre Verhalten in beschränkten Geometrien von der Kohärenzlänge ξ der kritischen Fluktuationen in der Nähe von T_c und vom Verhältnis d/ξ abhängt, wobei d der Abstand benachbarter Wände in der Probe ist. Fisher gibt für den singulären Teil der freien Enthalpie G_s die Form

$$G_s(T, d) = \xi^{-\psi} f(d/\xi) \quad (\text{C } 11)$$

an. Dabei ist

$$\psi = (2 - \alpha)/\nu.$$

ν ist der kritische Exponent der Kohärenzlänge:

$$\xi \sim \varepsilon^{-\nu} \quad (\text{C } 12)$$

Die Formel (C 11) wurde später von Suzuki [66] auf der Basis der Renormalisierungstheorie abgeleitet.

Mit Hilfe dieser Überlegung können wir die Gleichung (C 1) durch die Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser d ergänzen, indem wir $\bar{\Phi}_{\infty}(\pi/\varepsilon)$ durch $\bar{\Phi}(\pi/\varepsilon, d/\xi)$ ersetzen. Wir erhalten, wenn wir außerdem noch (C 12) einsetzen,

$$G(p, T, d) = \varepsilon^{2-\alpha} \bar{\Phi}(\pi/\varepsilon, d\varepsilon^{\nu}) + G_0(p, T, d)$$

und damit für die thermische Ausdehnung ¹⁾

¹⁾ ∂_1 bedeutet die Ableitung nach der ersten, ∂_{21} entsprechend die Ableitung nach der zweiten und ersten Variablen.

$$\alpha_p = \varepsilon^{-\alpha} \frac{1}{V} [(1 - \alpha) \partial_1 \Phi + \nu d\varepsilon^\nu \partial_{21} \Phi] \frac{1}{T_\lambda p_\lambda} + \alpha_0 \quad (C 13)$$

$$=: \varepsilon^{-\alpha} g_0(d\varepsilon^\nu) + \alpha_0, \quad (C 14)$$

wobei wieder $\pi = 0$ gesetzt wurde (s.o.).

Aus dieser Beziehung kann man verschiedene Relationen für den singulären Anteil der thermischen Ausdehnung, d.h. für $\alpha_p - \alpha_0$, ableiten, die sich experimentell nachprüfen lassen.

- a) Verschiebung des Minimums der thermischen Ausdehnung zu tieferen Temperaturen

Unter der Voraussetzung, daß für $\alpha_p - \alpha_0$ ein abgerundetes Minimum existiert, erhält man die Abhängigkeit für die Verschiebung des Minimums aus der Bedingung

$$\frac{d}{d\varepsilon} [\varepsilon^{-\alpha} g_0(d\varepsilon^\nu)] = 0,$$

d.h.

$$\begin{aligned} \varepsilon_m^{-\alpha-1} [-\alpha g_0(d\varepsilon_m^\nu) + \nu d\varepsilon_m^\nu g'_0(d\varepsilon_m^\nu)] &= \\ =: \varepsilon_m^{-\alpha-1} \tilde{g}_0(d\varepsilon_m^\nu) &= 0 \end{aligned}$$

und damit

$$\tilde{g}_0(d\varepsilon_m^\nu) = 0.$$

Das bedeutet:

$$d\varepsilon_m^\nu = \text{const.}$$

Man erhält somit die Verschiebung des Minimums in der Form

$$\varepsilon_m = \frac{T_\lambda - T_m}{T_\lambda} = a d^{-\lambda} \quad (C 15)$$

mit

$$\lambda = \frac{1}{\nu}. \quad (C 16)$$

a bedeutet hier eine Konstante.

b) Verkleinerung des Betrags des Minimums

Setzt man (C 15) in (C 14) ein, dann erhält man für das Minimum von α_p den Ausdruck

$$\alpha_m = \epsilon_m^{-\alpha} g_0(a) + \alpha_0. \quad (C 17)$$

Dies gilt für alle Werte von d, somit auch für $d \rightarrow \infty$. Da

$$\lim_{d \rightarrow \infty} \Phi(\pi/\epsilon, d\epsilon^\lambda) = \Phi_\infty(\pi/\epsilon)$$

und damit

$$\partial_1 \Phi \xrightarrow{d \rightarrow \infty} \Phi'_\infty \quad \text{und} \quad \partial_{21} \Phi \xrightarrow{d \rightarrow \infty} 0,$$

folgt, daß

$$\begin{aligned} g_0(a) &= \frac{1-\alpha}{V T_\lambda p_\lambda} \Phi'_\infty \\ &= g_\infty \end{aligned}$$

ist, wie ein Vergleich von (C 13) und (C 14) mit (C 6) zeigt.

Wir können jetzt die Schreibweise (C 7) verwenden und erhalten anstelle von (C 17)

$$\alpha_m - \alpha_0 = A \ln \epsilon_m + \text{const.}, \quad (C 18)$$

wobei A die gleiche Konstante ist wie in der Gleichung (C 7), die die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnung im freien Helium beschreibt. Einsetzen von (C 15) ergibt die Gleichung

$$\alpha_m - \alpha_0 = A \ln(ad^{-\lambda}) + \text{const.}$$

und eine einfache Umformung die Gleichung (13.1)

$$\alpha_m - \alpha_0 = -A \lambda \ln d + \text{const.}, \quad (C 19)$$

wobei noch

$$\lambda = \lambda \quad (C 20)$$

gesetzt wurde ¹⁾. Nimmt man α_0 als konstant an, dann folgt die Gleichung (12.13).

c) Universelles Gesetz (12.14) bzw. (13.2)

Wir bilden die Differenz $\alpha_p(\varepsilon, d) - \alpha_p(\varepsilon, \infty)$ und verwenden dabei die Gleichung (C 14):

$$\begin{aligned} \alpha_p(\varepsilon, d) - \alpha_p(\varepsilon, \infty) &= \varepsilon^{-\alpha} g_0(d \varepsilon^\nu) + \alpha_0(p_K, T) - \\ &- \varepsilon^{-\alpha} g_\infty - \alpha_0(p_{svp}, T) . \end{aligned}$$

Nimmt man an, daß der Druck p_K in den Kapillaren der gleiche ist wie in der freien Flüssigkeit, dann fällt der reguläre Anteil α_0 heraus und man erhält (12.14):

$$\begin{aligned} [\alpha_p(\varepsilon, d) - \alpha_p(\varepsilon, \infty)] \varepsilon^\alpha &= g_0(d \varepsilon^\nu) - g_\infty \\ &=: g(d^\nu \varepsilon) \end{aligned} \quad (C 21)$$

mit

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (C 22)$$

(in Übereinstimmung mit (C 20) und (C 16)).

Berücksichtigt man die Druckerhöhung in den Kapillaren, wobei $p_K = \bar{p}$, dem mittleren Druck, gesetzt wird, dann folgt:

$$[\alpha_p(\varepsilon, d) - \alpha_p(\varepsilon, \infty) - \tilde{\alpha}_0] \varepsilon^\alpha = g(d^\nu \varepsilon) \quad (C 23a)$$

mit

$$\tilde{\alpha}_0 = \alpha_0(\bar{p}, T) - \alpha_0(p_{svp}, T) . \quad (C 23b)$$

Dies ist die Gleichung (13.2).

¹⁾ Die Exponenten λ und ν sind unterschiedlich definiert. λ beschreibt die Verschiebung des Minimums (bzw. des Maximums bei der spezifischen Wärme) und ν die Kurvenform bei T_m . Aus der Skalentheorie folgt, daß beide Exponenten gleich sind (s. z.B. [72]).

d) Die Abrundung des Minimums

Wie die Meßergebnisse zeigen, erscheinen die Abrundungen in der Umgebung der Minima umso ausgeprägter, je kleiner der Kapillardurchmesser ist. Es liegt deshalb nahe, auch für diese Abrundung eine Gesetzmäßigkeit zu finden. Allerdings gibt es verschiedene Kriterien, diese Abrundung zu definieren. In Abwandlung des Vorschlags von Fisher [19] können wir als Maß für die Abrundung $\delta\epsilon_m$ den Abstand zwischen dem Punkt ϵ_w , an dem die Kurve ihren Wendepunkt hat, und ϵ_m einführen (s. Abb. C1).

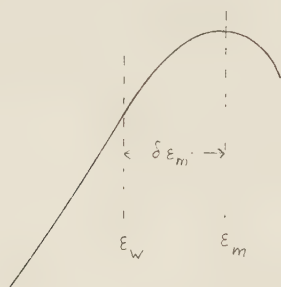


Abb. C1 S. Text.

Die Temperatur ϵ_w wird dadurch festgelegt, daß die zweite Ableitung von $\alpha_p - \alpha_o$ gleich 0 wird.

Wir schreiben die Gleichung (C 14) in der Form

$$\alpha_p - \alpha_o = \epsilon^{-\alpha} g(d^{\nu}\epsilon) \quad (\nu = \frac{1}{\gamma})$$

und erhalten:

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{d\epsilon^2} (\alpha_p - \alpha_o) &= \\ &= \epsilon^{-\alpha-2} [\alpha(\alpha+1)g - 2\alpha d^{\nu}\epsilon g' + (d^{\nu}\epsilon)^2 g''] \\ &=: \epsilon^{-\alpha-2} \tilde{g}(d^{\nu}\epsilon) = 0. \end{aligned}$$

Daraus folgt

$$d^{\varphi} \varepsilon_w = \text{const.}$$

und damit

$$\varepsilon_w \sim d^{-\varphi}.$$

Da $\varepsilon_m \sim d^{-\lambda}$ und $\lambda = \varphi$ ist, folgt daraus die Gleichung (12.7):
(12.7):

$$\delta \varepsilon_m = \varepsilon_m - \varepsilon_w = b d^{-\varphi}, \quad (\text{C } 24)$$

wobei b eine Konstante ist.

e) Vergleich der Minima der thermischen Ausdehnung in den Kapillaren mit der thermischen Ausdehnung des freien Heliums

Aus den Gleichungen (C 6a) und (C 17) folgt, daß die thermische Ausdehnung des freien Heliums

$$\alpha_p - \alpha_o = \varepsilon^{-\varphi} g_{\infty}$$

ist und für das Minimum der thermischen Ausdehnung in den Kapillaren

$$\alpha_m - \alpha_o = \varepsilon_m^{-\varphi} g_{\infty}$$

gilt. Aus diesen beiden Gleichungen folgt, daß

$$\alpha_m - \alpha_o(\bar{p}, T_m) = \alpha_p(T_m) - \alpha_o(p_{\text{svp}}, T_m) \quad (\text{C } 25)$$

ist. Das bedeutet, daß die Minima der thermischen Ausdehnung auf der Kurve der thermischen Ausdehnung des freien Heliums liegen, nachdem jeweils die regulären Anteile abgezogen wurden.

C3. Ermittlung der Druck- und Temperaturabhängigkeit des positiven Anteils $\alpha_+(p,T)$ der thermischen Ausdehnung

In der Abb. C1 ist die thermische Ausdehnung bei verschiedenen Drücken oberhalb von 2,2 K über T^3 aufgetragen. Dazu wurden die Daten von Elwell und Meyer [32] herangezogen. Oberhalb von etwa 2,5 K wurden die Kurven an die Meßpunkte angepaßt (durchgezogene Kurven) und dann nach 0 K extrapoliert (gestrichelte Kurven). Auf Grund der λ - Punktverschiebung mit zunehmendem Druck beginnt die Abweichung der extrapolierten Kurven von den experimentellen Daten bei umso niedrigeren Temperaturen, je höher der Druck ist.

In der Umgebung von 2 K kann man α_+ näherungsweise durch die Form

$$\alpha_+(p,T) = u(p) + v(p) T^3$$

darstellen. Die Druckabhängigkeit von $u(p)$ und $v(p)$ wurde aus der Abb. C1 entnommen und ist in der Abb. C2 dargestellt.

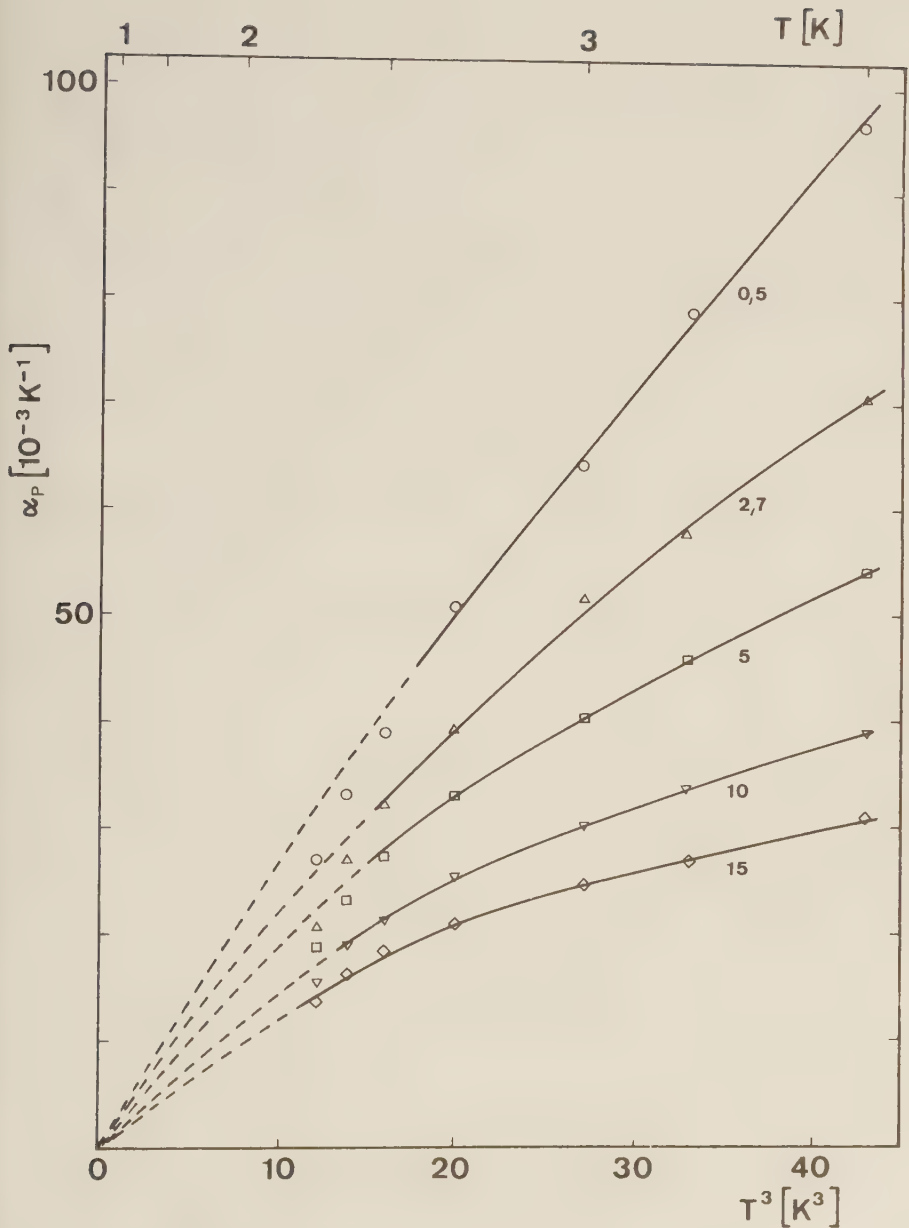


Abb. C1 Die thermische Ausdehnung α_p bei verschiedenen Drücken (aus [32]), aufgetragen über T^3 , und extrapolierte Kurven. (Die Ziffern geben den Druck in bar an).

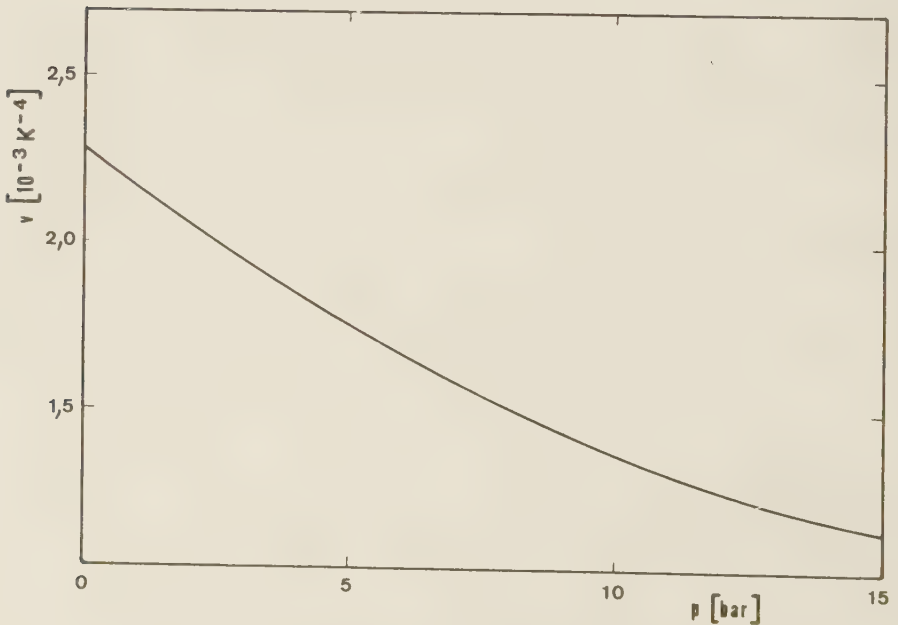
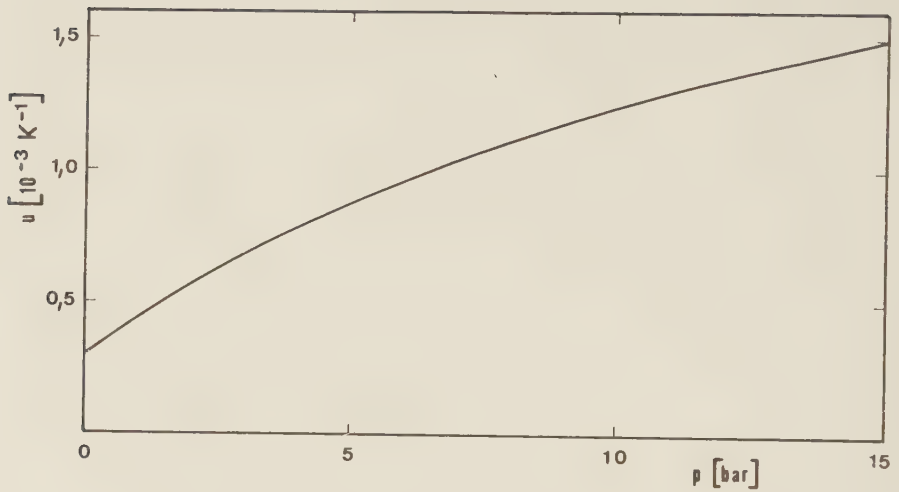


Abb. C2 Die Druckabhängigkeit der Koeffizienten $u(p)$ und $v(p)$ aus der Gleichung (C 26).

D. ABLEITUNG DER FORMEL (18.6)

Wir betrachten zwei Behälter mit den Volumina V_1 und V_2 , die durch eine Öffnung verbunden sind (s. Abb. D1).

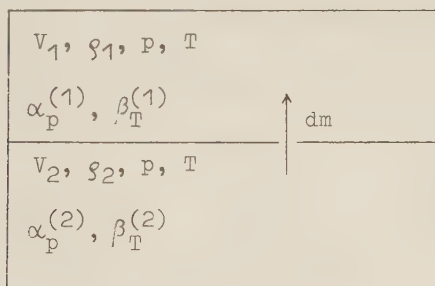


Abb. D1 S. Text.

Beide sollen mit der gleichen Flüssigkeit gefüllt sein, die jedoch in jedem Behälter eine andere thermische Ausdehnung und eine andere Kompressibilität besitzt (z.B. Helium als freie Flüssigkeit in V_1 und Helium in engen Kapillaren in V_2). Wenn die Temperatur in diesem System geändert wird, dann wird i.A. ein Massendurchfluß dm durch die Öffnung stattfinden, um wieder ein Gleichgewicht herzustellen.

Um eine Beziehung zwischen den thermodynamischen Größen und diesem Massenfluß zu erhalten, betrachten wir zunächst $p = p(g, T)$. Damit folgt:

$$\begin{aligned} dp &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_g dT + \left(\frac{\partial p}{\partial g} \right)_T dg \\ &= \frac{\alpha_p}{\beta_T} dT + \frac{1}{g \beta_T} dg. \end{aligned} \quad (D 1)$$

Da $dg = dm/V$ ist, wenn $V = \text{const.}$, gilt für die beiden Behälter getrennt die Gleichung

$$dp_i = \frac{\alpha_p^{(i)}}{\beta_T^{(i)}} dT + \frac{1}{g_i \beta_T^{(i)} V_i} dm_i, \quad i=1,2. \quad (D\ 2)$$

Da die Behälter gekoppelt sind, muß

$$dm_1 = -dm_2 = dm \quad (D\ 3)$$

sein. Da außerdem die Druckänderung in beiden Behältern gleich ist, d.h.

$$dp_1 = dp_2, \quad (D\ 4)$$

kann man die rechte Seite der Gleichung (D 2) für $i = 1$ und $i = 2$ gleichsetzen:

$$\frac{\alpha_p^{(1)}}{\beta_T^{(1)}} dT + \frac{1}{g_1 \beta_T^{(1)} V_1} dm = \frac{\alpha_p^{(2)}}{\beta_T^{(2)}} dT - \frac{1}{g_2 \beta_T^{(2)} V_2} dm.$$

Mit $dm = V_1 dg_1$ folgt dann schließlich die Gleichung

$$\frac{\beta_T^{(2)}}{\beta_T^{(1)}} = \frac{\alpha_p^{(2)} - \frac{V_1}{g_2 V_2} \frac{dg_1}{dT}}{\alpha_p^{(1)} + \frac{1}{g_1} \frac{dg_1}{dT}}. \quad (D\ 5)$$

Ersetzt man die Indizes 1 und 2 durch b (bulk) und K (Kapillare) und V_1 durch V_c , das Volumen des Kondensatorspaltes, dann ergibt dies die Gleichung (18.6).

E. TABELLE DER MESSERGEBNISSE

In den nachfolgenden Tabellen sind die Meßwerte der thermischen Ausdehnung aufgeführt. Die Daten wurden mit der Formel (4.5) berechnet, wobei als Probenvolumen das in der Tabelle 7.2 aufgeführte freie Volumen eingesetzt wurde. Die festen Randschichten sind nicht berücksichtigt.

Die Temperatur ist in K, die thermische Ausdehnung in der Einheit 10^{-3} K^{-1} angegeben.

Probe A:

T	- α_{svp}	T	- α_{svp}	T	- α_{svp}
1,152	0,59	1,970	11,66	2,1675	20,69
1,184	0,75	2,007	12,86	2,1679	20,14
1,219	0,96	2,035	13,84	2,1683	19,18
1,262	1,24	2,057	14,73	2,1686	18,63
1,306	1,56	2,072	15,50	2,1690	17,56
1,352	1,92	2,087	16,29	2,1694	16,36
1,393	2,27	2,100	17,12	2,1698	15,58
1,427	2,60	2,112	17,96	2,1702	14,77
1,467	3,00	2,123	18,86	2,1706	13,95
1,516	3,53	2,132	19,74	2,1710	13,91
1,576	4,26	2,139	20,58	2,1714	12,24
1,631	4,97	2,146	21,61		
1,676	5,59	2,152	22,47		
1,730	6,48	2,156	23,11		
1,780	7,27	2,1598	23,60		
1,816	8,01	2,1627	23,61		
1,848	8,64	2,1647	23,06		
1,885	9,44	2,1661	22,33		
1,925	10,41	2,1669	21,46		

Probe B:

T	$-\alpha_{\text{svp}}$	T	$-\alpha_{\text{svp}}$	T	$-\alpha_{\text{svp}}$
1,147	1,46	1,586	5,01	2,039	11,46
1,170	1,41	1,616	5,35	2,050	11,54
1,190	1,44	1,649	5,74	2,060	11,14
1,207	1,44	1,686	6,26	2,070	11,58
1,219	1,64	1,723	6,69	2,079	11,88
1,232	1,63	1,759	7,17	2,088	12,15
1,247	1,80	1,792	7,65	2,0982	12,13
1,262	1,85	1,822	8,06	2,1083	12,42
1,279	1,96	1,846	8,41	2,1168	12,45
1,296	2,28	1,863	8,64	2,1237	12,16
1,312	2,39	1,881	8,94	2,1308	12,11
1,329	2,42	1,900	9,23	2,1380	11,75
1,348	4,30	1,920	9,50	2,1435	11,31
1,370	1,08	1,936	9,83	2,1472	11,07
1,390	2,84	1,947	10,06	2,1509	9,26
1,409	3,21	1,958	9,80	2,1547	7,63
1,430	3,36	1,970	10,22	2,1585	5,74
1,454	3,66	1,982	10,50	2,1623	1,94
1,480	3,65	1,994	10,75	2,1661	-1,10
1,506	4,20	2,006	10,94	2,1700	-4,91
1,533	4,27	2,017	11,14		
1,560	4,70	2,027	11,07		

Probe C:

T	$-\alpha_{\text{svp}}$	T	$-\alpha_{\text{svp}}$	T	$-\alpha_{\text{svp}}$
1,150	2,05	1,328	3,25	1,583	5,44
1,159	2,08	1,399	3,81	1,648	6,11
1,173	2,04	1,433	4,08	1,716	6,79
1,193	2,24	1,474	4,39	1,782	7,40
1,238	2,61	1,522	4,89	1,825	7,80

T	$-\alpha_{\text{svp}}$	T	$-\alpha_{\text{svp}}$	T	$-\alpha_{\text{svp}}$
1,857	8,10	1,983	8,63	2,077	7,13
1,883	8,64	2,003	8,70	2,089	6,33
1,902	8,44	2,022	8,39	2,102	5,47
1,923	8,48	2,037	8,35	2,116	3,60
1,944	8,62	2,051	7,88	2,130	2,20
1,964	8,75	2,064	7,66		

Probe D:

T	$-\alpha_{\text{svp}}$	T	$-\alpha_{\text{svp}}$	T	$-\alpha_{\text{svp}}$
1,150	2,26	1,532	4,83	2,003	5,90
1,169	2,39	1,562	4,99	2,025	5,49
1,187	2,72	1,595	5,24	2,042	5,13
1,199	2,64	1,632	5,57	2,054	4,57
1,213	2,76	1,673	5,85	2,067	4,25
1,228	2,82	1,722	6,12	2,079	3,67
1,244	2,83	1,765	6,35	2,092	2,14
1,261	3,00	1,802	6,49	2,106	1,05
1,280	3,11	1,836	6,65	2,120	0,16
1,300	3,28	1,866	6,73	2,134	-2,19
1,323	3,39	1,890	6,76	2,143	-3,86
1,349	3,57	1,906	6,75	2,146	-4,07
1,378	3,76	1,924	6,75	2,150	-5,68
1,411	4,04	1,942	6,66	2,159	-8,42
1,449	4,27	1,961	6,41		
1,494	4,57	1,982	6,34		

LITERATURANGABEN

- [1] K.H. Mueller, F. Pobell, G. Ahlers: Phys. Rev. Lett. 34, 513 (1975)
- [2] P.J. Bendt, R.D. Cowan, J.L. Yarnell: Phys. Rev. 113, 1386 (1959)
- [3] K.R. Atkins: Liquid Helium, Cambridge (1959)
- [4] J. Wilks: The Properties of Liquid and Solid Helium, Clarendon Press, Oxford (1967)
- [5] W.E. Keller: Helium - 3 and Helium - 4, Plenum Press, New York (1969)
- [6] H.E. Stanley: Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Clarendon Press, Oxford (1971)
- [7] K.G. Wilson, J. Kogut: Phys. Rep. C 12, 75 (1974)
- [8] S.K. Ma: Modern Theory of Critical Phenomena, W. A. Benjamin, Massachusetts (1976)
- [9] D.F. Brewer: J. Low. Temp. Phys. 3, 205 (1970)
- [10] D.F. Brewer, D.C. Champeney, K. Mendelssohn: Cryogenics 1, 108 (1960)
- [11] S.A. Scott, E. Guyon, I. Rudnick: J. Low. Temp. Phys. 2, 389 (1972)
- [12] H. Riemann: Diplomarbeit, Mainz (1977)
- [13] F.D.M. Pobell, H.W. Chan, L.R. Corruccini, R.P. Henkel, S.W. Schwenterly, J.D. Reppy: Phys. Rev. Lett. 28, 542 (1972)
- [14] C.W. Kiewiet, H.E. Hall, J.D. Reppy: Phys. Rev. Lett. 35, 1286 (1975)
- [15] V.L. Ginzburg, L.P. Pitaevskii: JETP 7, 858 (1958)

- [16] Yu.G. Mamaladze: JETP 25, 479 (1967)
- [17] M.E. Fisher, M.N. Barber: Phys. Rev. Lett. 28, 1516 (1972)
- [18] M.E. Fisher: J. Vac. Sci. Technol. 10, 665 (1973)
- [19] M.E. Fisher: Critical Phenomena, Proc. of the Int. School of Phys. "Enrico Fermi", Course 51, M. S. Green, New York (1971)
- [20] T.P. Chen, F.M. Gasparini: Phys. Rev. Lett. 40, 331 (1978)
- [21] H. Haug: J. Low. Temp. Phys. 12, 479 (1973)
- [22] C.G. Kuper: Physica 24, 1009 (1956)
- [23] T.C. Padmore: Phys. Rev. Lett. 32, 826 (1972)
- [24] K.R. Atkins, M.H. Edwards: Phys. Rev. 97, 1429 (1955)
- [25] A.B. Pippard: Phil. Mag. 42, 1209 (1951)
- [26] I.M. Khalatnikov: J. Exp. Theor. Phys. (USSR) 23, 8 (1952)
- [27] E.C. Kerr, R.D. Taylor: Ann. Phys. 26, 292 (1964)
- [28] M.H. Edwards: Can. J. Phys. 36, 884 (1958)
- [29] C.E. Chase, E. Maxwell, W.E. Millett: Physica 27, 1129 (1961)
- [30] R.F. Harris-Lowe, K.A. Smee: Phys. Rev. A 2, 158 (1969)
- [31] C. Boghosian, H. Meyer: Phys. Rev. 152, 200 (1966)
- [32] D.L. Elwell, H. Meyer: Phys. Rev. 164, 245 (1967)
- [33] R.L. Mills, S.G. Sydoriak: Ann. Phys. 34, 276 (1965)
- [34] J. Maynard: Phys. Rev. B 14, 3868 (1976)
- [35] J.S. Brooks, R.J. Donnelly: J. Phys. Chem. Ref. Data 6, 51 (1977)
- [36] G. Ahlers: Phys. Rev. A 8, 530 (1973)
- [37] L.D. Landau: Collected Papers of L.D. Landau, ed. D. Ter Haar, Pergamon Press (1965)

- [38] R. Schmidt: Dissertation, Mainz (1974)
H. Wiechert, R. Schmidt: Phys. Lett. 40 A, 421 (1972);
Low Temperature Physics - LT 13, Vol. 1, p. 510,
Plenum Press, New York (1974)
- [39] H. Wiechert: Dissertation, Mainz (1969)
H. Wiechert, L. Meinhold-Heerlein: J. Low. Temp. Phys.
4, 273 (1971)
H. Wiechert, G.U. Schubert: Low Temperature Physics -
LT 13, Vol. 1, p. 497, Plenum Press, New York (1974)
- [40] C.J. Grebenkemper, J.P. Hagen: Phys. Rev. 80, 89 (1950)
- [41] H. Göttert: Diplomarbeit, Mainz (1976)
H. Göttert, H.J. Lauter, H. Wiechert: J. Phys. C 10,
3737 (1977)
- [42] J.R. Clement, E.H. Quinnell: Rev. Sci. Instr. 23, 213
(1952)
- [43] H.J. Lauter: Dissertation, Mainz (1976)
H.J. Lauter, H. Wiechert: J. de Physique, Colloque C 6,
supplément au n° 8, Tome 39, p. 321 (1978)
- [44] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller: J. Am. Chem. Soc.
60, 309 (1938)
- [45] S.J. Gregg, K.S.W. Sing: Adsorption, Surface Area and
Porosity, Academic Press, London (1967)
- [46] U. Sievers: Dissertation, Mainz (1976)
- [47] M. Chester, D.F. Brewer, L.C. Yang, K.A. Elinger: J.
Phys. C 7, 1949 (1974)
- [48] M. Chester, L. Eytel: Phys. Rev. B 13, 1069 (1975)
- [49] E. Evenson, D.F. Brewer, A.J. Symonds, A.L. Thomson:
Phys. Lett. 33 A, 35 (1970)
- [50] J.A. Herb, J.G. Dash: Phys. Rev. Lett. 29, 846 (1972)
- [51] E.S. Sabisky, C.H. Anderson: Phys. Rev. A 7, 790 (1973)

- [52] E.S. Sabisky, C.H. Anderson: Phys. Rev. Lett. 30, 1122 (1973)
- [53] T. Oestereich, H. Stenschke: Phys. Rev. B 16, 1996 (1977)
- [54] R.L. Mills: Ann. Phys. 35, 410 (1965)
- [55] K.R. Atkins, R.A. Stasior: Can. J. Phys. 31, 1156 (1953)
- [56] H.C. Kramers, J.D. Wasscher, C.J. Gorter: Physica 18, 329 (1952)
- [57] J.L. Yarnell, G.P. Arnold, P.J. Bendt, E.C. Kerr: Phys. Rev. 113, 1379 (1959)
- [58] G.R. Hercus, J. Wilks: Phil. Mag. 45, 1163 (1954)
- [59] R.W. Hill, O.V. Lounasmaa: Phil. Mag. 2, 143 (1957)
- [60] C.J.N. van den Meijdenberg, K.W. Taconis, R. de Bruyn Ouboter: Physica 27, 197 (1961)
- [61] K.R. Atkins, I. Rudnick: Progress in Low Temperature Physics 6, ed. C.J. Gorter, North - Holland Publ. Co. (1970), S. 63 und 64
- [62] D.F. Brewer, A.J. Symonds, A.L. Thomson: Phys. Rev. Lett. 15, 182 (1965)
- [63] O.W. Dietrich, E.H. Graf, C.H. Huang, L. Passell: Phys. Rev. A 5, 1377 (1972)
- [64] K. Carneiro, W.D. Ellenson, L. Passell, J.P. McTague, H. Taub: Phys. Rev. Lett. 37, 1695 (1976)
- [65] M. Kriss, I. Rudnick: J. Low. Temp. Phys. 3, 339 (1970)
- [66] M. Suzuki: Progr. of Theor. Phys. 58, 1142 (1977)
- [67] W. Magnus, F. Oberhettinger, R.P. Soni: Formulas and Theorems for the Special Functions of Mathematical Physics, Springer Verlag, New York (1966)
- [68] J.A. Reissland: The Physics of Phonons, John Wiley & Sons Ltd., London (1972)

- [69] M.W. Cole, W.F. Saam: Phys. Rev. Lett. 32, 985 (1974)
W.F. Saam, M.W. Cole: Phys. Rev. B 11, 1086 (1975)
- [70] L.D. Landau, E.M. Lifschitz: Lehrbuch der Theoretischen Physik, Bd. V, Statistische Physik, Akademie Verlag, Berlin (1966)
- [71] B. Widom: Critical Phenomena, aus: Fundamental Problems in Statistical Mechanics, Vol. 3, ed. E.D.G. Cohen, North - Holland (1975)
- [72] K. Binder, P.C. Hohenberg: Phys. Rev. B 9, 2194 (1974)

Lebenslauf

29. 7. 43 geb. in Weißenhorn / Neu-Ulm
1. 8. 49 Eintritt in die Volksschule in Weißenhorn
1. 8. 53 Eintritt in das Hum. Gymnasium (Kl. 1-6)
in Weißenhorn
1. 8. 59 Wechsel an das Wirsberg - Gymnasium in
Würzburg
- Juli 62 Abitur
- WS 62/63 Beginn des Studiums der Physik an der
Univ. Würzburg (bis WS 64/65)
- 8.3. - 12.10.65 Tätigkeit bei der Fa. AEG - Telefunken in
Ulm /Do.
- WS 65/66 Weiterführung des Physikstudiums an der
Univ. Mainz
1. 8. 71 Übernahme eines (nebenberuflichen) Lehr-
auftrags an der Friedrich List - Schule
in Wiesbaden (bis 31. 7. 76)
- SS 72 Diplomexamen in Physik
- WS 72/73 Beginn der Promotion
- 15.3. - 31.12.78 Wiss. Angestellter

Für die Betreuung dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. Dr. G.U. Schubert und Herrn Dr. H. Wiechert.

Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn F. Kenntner für die Unterstützung bei der Lösung technischer Probleme und bei Herrn E. Gries für seine Bemühungen beim Bau der Kondensatoren. Schließlich gilt mein Dank den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Tieftemperaturphysik, besonders Herrn Dr. R. Schmidt, für stete Diskussionsbereitschaft.

